

**ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ  
АЛЮМИНИЕВОГО  
СЫРЬЯ  
И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПОЛЕЗНЫХ  
ИСКОПАЕМЫХ**

ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ  
АЛЮМИНИЕВОГО  
СЫРЬЯ  
И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПОЛЕЗНЫХ  
ИСКОПАЕМЫХ

4102



МОСКВА «НЕДРА» 1983



**Химический** фазовый анализ алюминиевого сырья и неметаллических полезных ископаемых/Н. Н. Масленицкий, М. Н. Федорова, Р. С. Мильнер и др. М., Недра, 1983. 178 с.

Рассмотрены методы исследования вещественного состава полезных ископаемых при обогащении. Показано значение химического фазового анализа для выбора наиболее рациональных схем переработки руд. Дано теоретическое обоснование избирательного растворения минералов. Изложены методы фазового анализа различных видов алюминиевых руд (бокситов, нефелинов, алунитов, дистеновых пород), каолинов, бентонитов, кварцевых песков, фосфоритов и других неметаллических полезных ископаемых. Приведены схемы и методики количественного определения минеральных форм различных элементов.

Для инженерно-технических работников (аналитиков, геологов, обогатителей и др.), занимающихся изучением и переработкой указанных видов минерального сырья.

Табл. 17, ил. 16, список лит.— 50 назв.

Авторы:

*Н. Н. Масленицкий, М. Н. Федорова,  
Р. С. Мильнер, Н. В. Будникова*

Рецензент — д-р хим. наук *Н. А. Филиппова* (Гинцветмет).

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В связи с проблемой наиболее рационального и полного использования недр исключительно важное значение приобретает получение исчерпывающих сведений о составе полезных ископаемых и характере ассоциаций минералов руд и прежде всего о количественном распределении извлекаемых элементов в минералах.

Появление новых сложных объектов минерального сырья, повышение требований к полноте и качеству изучения его состава делают необходимым непрерывное усовершенствование используемых методов анализа и поиск новых. Важно, чтобы накопленный опыт в этой области непрерывно освещался в печати, однако до сего времени химическому фазовому анализу уделялось значительно меньше внимания, чем другим методам изучения состава минерального сырья. Настоящая книга поможет устранить этот пробел.

До сего времени исследования по алюминиевым рудам и неметаллическим ископаемым, особенно методические, проводились в недостаточном объеме и представлены разрозненными публикациями в периодической печати.

Учитывая это, в данной книге, помимо обобщения опубликованных материалов по исследованию рассматриваемого сырья и работ институтов Механообр, Уралмеханообр в этой области, показаны возможности химических методов исследований при технологической оценке разнообразных полезных ископаемых, описаны результаты теоретических исследований по избирательному растворению минералов и опыт применения комплексных методик изучения вещественного состава минерального сырья.

Общее руководство по подготовке рукописи к изданию выполнено Н. Н. Масленицким.

Авторы приносят глубокую благодарность за ценные замечания д-ру. хим. наук Н. А. Филипповой, а также канд. техн. наук Н. В. Зашихину, кандидатам геол.-минерал. наук Б. Ф. Куликову и Л. С. Рудашевскому. Авторы признательны сотрудникам группы химических исследований вещественного состава полезных ископаемых института Механообр за помощь в подготовке книги.

В большинстве случаев перерабатываемые полезные ископаемые представляют собой сложные сочетания минералов, чрезвычайно разнообразных как по содержанию составляющих их элементов, так и по физическим и химическим свойствам, характеру взаимосвязи. До использования в промышленности и сельском хозяйстве минеральное сырье перерабатывается. При разработке каждого технологического процесса необходимо установить оптимальные условия в целях максимального извлечения всех минеральных компонентов в конечную продукцию.

Для получения товарной продукции химико-металлургической переработке подвергается исходный материал с высоким содержанием извлекаемых элементов (обычно не менее 10—20 %). Поэтому в большинстве случаев необходимо предварительное обогащение минерального сырья, в результате которого содержание полезных компонентов увеличивается в несколько раз, а иногда в десятки и сотни раз.

Широкое внедрение обогащения в СССР позволило включить в переработку бедные руды, комплексно использовать их, удешевить последующий пирометаллургический или гидрометаллургический передел.

Обогащение обычно является первой стадией переработки руд. Достижение максимального извлечения полезных компонентов в концентраты представляет важнейшую часто очень сложную задачу. На ряде обогатительных фабрик извлечение отдельных элементов в концентраты превышает 80 %. Однако имеются примеры очень низкого извлечения.

Вследствие этого в СССР и во многих странах непрерывно ведутся поиски путей снижения потерь извлекаемых элементов и создаются более эффективные, но, как правило, более сложные методы обогащения, часто включающие химические процессы. Резко возрастает объем необходимых сведений о вещественном составе полезных ископаемых, физических и химических свойствах минералов. Этим объясняется интенсивное развитие методов изучения вещественного состава полезных ископаемых. Возникло новое направление — оценка минерального сырья как объекта обогащения, в котором важное значение приобрели химические методы.

Созданию химических методов изучения состава руд способствовали исследования К. Ф. Белоглазова, И. Н. Масленицкого, В. В. Доливо-Добровольского. На основе этих работ был создан новый раздел аналитической химии, получивший в литературе различные названия — рациональный или химический фазовый, или вещественный анализ руд [17, 40, 47]. В настоящее время наиболее распространено название химический фазовый анализ.

В 30-х годах В. Я. Мостович, Х. К. Аветесян и В. Г. Агеенков применили этот анализ для изучения состава продуктов металлургического производства. В 1947 г. впервые работы Механобра и Ленинградского горного института были обобщены в книге В. В. Доливо-Добровольского и Ю. В. Клименко «Рациональный анализ руд и продуктов переработки».

Объем химических исследований вещественного состава значительно увеличился в послевоенные годы. В этой области кроме Механобра и Ленинградского горного института стали работать другие научно-исследовательские и учебные институты, причем объектами массового, детального изучения стали не только руды, но и агломераты, продукты металлургического производства. В этот период крупный вклад в развитие химического фазового анализа внесли Н. А. Филиппова, Н. И. Солнцев (Гинцветмет), М. Н. Федорова, Г. Н. Осокина (Уралмеханобр), Ю. В. Морачевский, В. В. Васильев (ЛГУ), Б. С. Христофоров (Химико-металлургический институт СО АН СССР), О. А. Сонгина, Х. К. Оспанов (Казахский государственный университет).

Результаты работ описаны во многих статьях и монографиях [6, 11, 19, 39—41, 45]. Разработанные в СССР методы химического фазового анализа применяются за рубежом [49, 50].

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ПРИ БОГАЩЕНИИ

При изучении полезных ископаемых как объектов обогащения наиболее важными вопросами являются химический и минеральный составы руд, распределение извлекаемых элементов и некоторых вредных примесей по содержащим их минералам, состав рудных минералов и характер связи с ними сопутствующих элементов или соединений (изоморфные примеси, эмульсионные включения, адсорбционные соединения, поверхностные пленки), структура руд (ассоциации минералов, характер выделения и крупность зерен), выяснение соотношений между свободными зернами и сростками извлекаемых минералов при различной степени измельчения руды. Такая информация о вещественном составе полезного ископаемого с одной стороны, позволяет определить его ценность и пригодность для промышленного использования, а с другой, — наметить наиболее рациональный путь его переработки.

Основным направлением было выбрано комплексное химико-минералогическое исследование руд и продуктов их обогащения [17, 22]. Оно оказалось очень плодотворным и обеспечило получение технологами большого количества ценных данных о составе минерального сырья. Вскоре в программу этих исследований стали включать рентгеновский и термический анализы. На рис. 1 показана принципиальная схема исследования вещественного состава проб руды и продуктов ее обогащения. Количество изучаемых вопросов определяется совместно технологом и исследователем в каждом конкретном случае. Обычно при изучении продуктов обогащения оно значительно меньше, чем при изучении руды.

В настоящее время уровень исследования значительно повысился вследствие разработки новых методов: химико-минералогических, электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, микронзондового анализа и др. Возник новый большой раздел исследований вещественного состава — фазовый анализ, представляющий собой совокупность физических и химических методов, позволяющих выяснить качественно и количественно характер распределения большинства элементов в минеральном сырье, даже при малом содержании их. Успех в решении поставленных перед исследователем задач определяется правильным выбором методов и оптимальным сочетанием их в каждом конкретном случае. В зависимости от состава и типа руд преобладающее значение имеют то одни, то другие методы.

В настоящей главе дается представление о возможностях каждого из рассматриваемых методов. Наибольшее внимание уделено

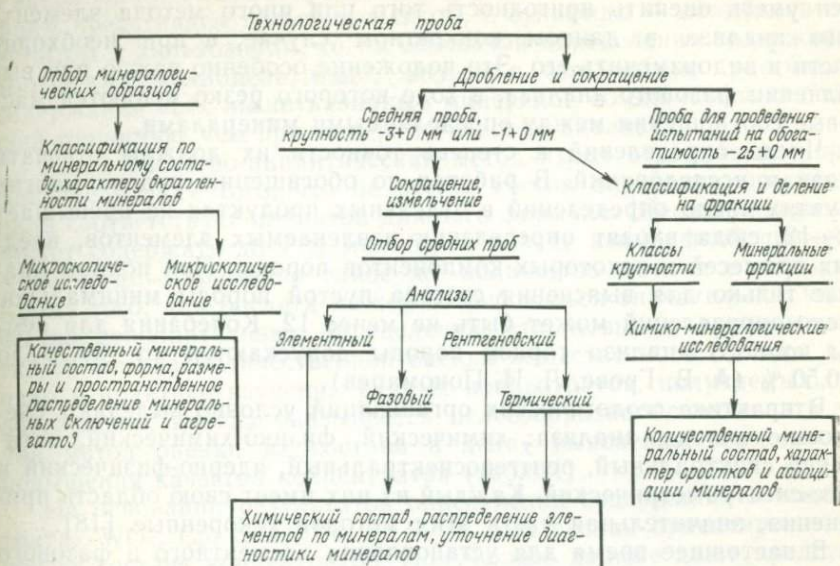


Рис. 1. Принципиальная схема исследования вещественного состава руд

химическим методам исследования вещественного состава полезных ископаемых, в частности, изложены основные принципы разработки методик химического фазового анализа.

### ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Одним из первых этапов исследования полезного ископаемого является установление его химического состава. Соответственно подготовленная химическая проба подвергается единичным и полному анализам [10, 18]. Полученные данные используются при последующем исследовании вещественного состава пробы и при разработке технологии ее переработки.

Анализ минерального сырья имеет свои трудности, что привело к созданию специальных руководств [18, 46]. Разнообразие природных образований и возможные значительные колебания в их составе, а также непрерывно повышающиеся требования, предъявляемые к полноте и точности определений, обуславливают ряд особенностей анализа минерального сырья. Эти особенности коренным образом отличают его от анализа заводских и других продуктов, характеризующихся относительно постоянным составом. Вследствие этого стандартизация методов анализа минерального сырья часто бывает ограничена и качество анализов часто зависит от квалификации аналитика. Приступая к изучению нового вида сырья, аналитик на основании предварительной информации (качественный спектральный или минералогический анализ) дол-

жен уметь оценить пригодность того или иного метода элементного анализа в данном конкретном случае, а при необходимости и видоизменить его. Это положение особенно важно при выполнении фазового анализа, в ходе которого резко меняются массовые соотношения между определяемыми минералами.

Число определений и степень точности их должны отвечать задачам исследований. В работах по обогащению руд во многих случаях число определений в отдельных продуктах не превышает 10—12, сюда входят определения извлекаемых элементов, вредных примесей и некоторых компонентов породы. При полном анализе только для выяснения состава пустой породы минимальное число определений может быть не менее 12. Колебания для суммы полного анализа горной породы допускаются от 99,75 до 100,50 % (А. В. Гровс, Л. И. Пономарев).

В практике геологических организаций условно выделяют следующие методы анализа: химический, физико-химический, оптический спектральный, рентгеноспектральный, ядерно-физический и масс-спектрометрический. Каждый из них имеет свою область применения, значительная часть этих методов ускоренные [18].

В настоящее время для установления элементного и фазового состава минерального сырья широко используются химические и физико-химические методы анализа. Они применяются для определения более 50 элементов при содержании от  $n \cdot 10^{-6}$  до десятков процентов.

В последнее десятилетие весьма интенсивно развиваются физические методы анализа. Они особенно перспективны при оперативном контроле технологического процесса и опробовании месторождений. Однако химические методы имеют свои достоинства: при высокой производительности выполнения рядовых анализов отсутствие потребности в дорогостоящей аппаратуре, больший диапазон определений, меньшая зависимость надежности методики от состава анализируемых проб. В результате последних достижений по совершенствованию химических методов анализа появились прецезионные с лучшей в 2—3 раза воспроизводимостью, чем существующие. Такие методы широко применяются в качестве контрольных при установлении состава стандартных образцов минерального сырья и химического состава минералов и горных пород.

Результаты элементного анализа всегда включают ту или иную погрешность, величина которой зависит от точности отбора и подготовки химической пробы, степени ее измельчения и условий хранения, точности методов, квалификации аналитиков и других условий. В случае необходимости качество выполняемых анализов проверяют по контрольным анализам эталонов или стандартных образцов или пробы направляют для контроля в отраслевые арбитражные лаборатории.

В некоторых случаях для сравнительно простых по составу полезных ископаемых на основании данных элементного анализа и знания качественного минерального состава можно сделать расчет не только содержания отдельных минералов, но и полного

минерального состава пробы. Если известно, например, что вольфрам представлен только шеелитом, а сульфиды — молибденитом, пиритом и халькозинном, то на основании определения содержания вольфрама, молибдена, меди, железа и серы можно рассчитать содержания всех вышеуказанных минералов со значительно большей точностью, чем при минералогическом анализе.

Такой расчетно-аналитический метод имеет ограниченное применение в силу того, что не всегда состав определяемого минерала соответствует принятой для него формуле. Шеелит, например может содержать до 7 % молибдена в виде изоморфной примеси, а магнетит — примерно такое же количество магния и кальция. Кроме того, для расчета может потребоваться значительное количество дополнительных определений, что повысит трудоемкость такого метода количественной оценки вещественного состава. Однако в практике изучения рудных концентратов, получаемых при обогащении, иногда оказывается целесообразно использовать такой метод оценки их состава в целях выяснения возможности повышения качества концентратов (табл. 1).

На основании результатов определения содержания в концентратах  $WO_3$ , Ca,  $SiO_2$ , Fe, S, P, As был сделан ориентировочный расчет состава концентратов. Полученные данные дают представление о том, что основным резервом повышения качества концентрата — с 32,0 до 71,3 %  $WO_3$  — является снижение содержания кварца, силикатов, кальцита. В соответствии с этим должны производиться поиски оптимального режима доводки концентратов.

Часто такими расчетами минералоги контролируют микроскопические подсчеты. Широко применяют расчетно-аналитический метод во многих геологических и геохимических исследованиях. Результаты полных анализов пересчитывают на содержание мине-

Таблица 1

**Вещественный состав вольфрамовых концентратов, %**

Минерал	Содержание $WO_3$ , %				
	32,0	42,2	54,3	60,7	71,3
Шеелит	40	52,3	67,0	76,0	88,0
Апатит	6,0	1,0	1,5	2,5	1,8
Арсенопирит	0,2	1,0	1,8	1,0	0,7
Скородит			0,4	0,1	0,5
Пирит	5,0	7,0	13,0	7,0	6,0
Кальцит	19,0	19,0	11,0	3,0	2,0
Гидроксиды железа	7,1	5,0	2,0	3,0	1,0
Кварц и силикаты	15,5	12,2	4,0	4,5	1,5
	$\Sigma=92,8$	$\Sigma=97,5$	$\Sigma=100,7$	$\Sigma=97,1$	$\Sigma=101,5$

ралов по специально разработанным формулам [1]. Породообразующие минералы рассчитывают по методам А. Н. Заварицкого и С. Д. Четверикова; рудные минералы — по методам Е. К. Лазаренко, Н. А. Смоленинова; сложные силикаты — по методам В. С. Соболева.

В качестве примера ниже приведены полученные А. В. Гровсом результаты расчета состава силикатной горной породы по данным химического анализа.

Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Кварц	9,70	Гиперстен	24,45
Ортоклаз	2,22	Железные минералы	8,27
Альбит	19,91	Апатит	1,34
Анортит	32,53	H <sub>2</sub> O	0,81
Корунд	0,82		Σ = 100,05

А. В. Гровс указывает, что при полных анализах пород сложного состава расчетный метод может быть использован для контроля правильности химического анализа.

### МЕТОДЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИНЕРАЛОВ

При изучении вещественного состава руды и продуктов ее обогащения требуется предварительная подготовка изучаемого материала (см. рис. 1). Она включает классификацию исходного материала и последующее концентрирование различными способами некоторых минералов из полученных классов крупности в отдельные фракции. В большинстве случаев введение таких предварительных операций в значительной степени способствует получению более достоверных и более полных данных о составе изучаемого материала. Поэтому обычно без них не производят детальные исследования вещественного состава. Кроме того, в случае получения мономинеральных фракций в значительном количестве исследователи получают необходимый исходный материал для детального изучения химических и физических свойств минералов и их диагностики.

#### Классификация исходной пробы по крупности [10, 21]

Распределение исходного материала и извлекаемых из него элементов по классам крупности (гранулометрический анализ) — важная характеристика измельчаемости руды и отдельных минералов. Микроскопический просмотр каждого из класса крупности дает представление о степени вскрытия извлекаемых минералов в зависимости от принятого режима измельчения пробы. В то же время мономинеральные фракции получают преимущественно из классифицированного по крупности материала.

Содержание классов крупнее 74 (44) мкм определяют ситовым анализом, а содержание более тонких классов — седиментацион-

ным. Число классов крупности устанавливают в каждом конкретном случае в зависимости от поставленных задач. Полученные результаты гранулометрического анализа обобщают в обычных или логарифмических координатах.

В том случае, когда требуется только определить размеры частиц, применяют специальные приборы — гранулометры. При седиментационном анализе — размеры частиц меньше 40 мкм — эталонным является метод весовых проб, отбираемых пипеточным прибором. Экспресс-методами определяют крупность частиц непосредственно в дисперсионной среде (без получения осадка) на специальных приборах. К ним относятся приборы поплавково-ареометрического типа (например, квадрантный поплавковый прибор Марголина), приборы, основанные на весовом методе (весы Фигуровского), оптические приборы — турбидиметр, фотоэлектрические приборы и др.

Определение размеров зерен минералов меньше 10 мкм методами седиментационного анализа трудоемко и длительно.

Крупность таких частиц можно установить под микроскопом или бинокулярной лупой. Для определения размеров частиц 1—44 мкм в сульфидных рудах и продуктах их обогащения в Гинцветмете успешно использован автоматизированный микроскоп «Квантимет», который позволяет классифицировать материал по крупности на ряд фракций и рассчитать средний размер зерна.

Когда необходимо приготовить несколько минеральных фракций, производят классификацию достаточно большой пробы (до 1 кг). Материал крупнее 74 мкм рассеивают мокрым или сухим путем на ситах на 5—7 классов, а материал меньше 74 мкм разделяют отмучиванием в жидкой среде на основании различия в скорости падения частиц различной крупности. Для тонкодисперсного материала обычно определяют выход следующих классов крупности: —74+40, —40+20, —20+10, —10 мкм.

Скорость падения частиц рассчитывают по формуле Стокса

$$V = 5450 d^2 (b - 1) \text{ см/с,}$$

где  $d$  — диаметр частицы, см;  $b$  — плотность среды, г/см<sup>3</sup>.

Масса исходной пробы для руды до 500 г, для хвостов обогащения до 1 кг. На каждый рассев берется навеска не более 200 г. Отмучивают одновременно все количество шламов в 3-литровых сосудах. Высота столба сливаемой жидкости обычно 20 см.

Для предотвращения коагуляции исходного материала необходимо вводить диспергатор, например жидкое стекло, в небольшом количестве (50—100 мг/л). Отмучивание повторяют до тех пор, пока в слив начнет удаляться практически чистая вода. Если полученный слив осветляется медленно, то для ускорения осаждения тонкодисперсных частиц в слив добавляют небольшое количество электролита (известь, хлорное железо, хлорид кальция, натрия, соляная кислота).

Тонкодисперсный материал можно классифицировать также в конусах с восходящим потоком. Навеску материала 50—100 г пе-

ремешивают с водой и выливают в сосуд, куда из напорного бака через пустотелый вал поступает вода в количестве, необходимом для создания скорости восходящей струи, равной скорости падения отмываемых зерен [10, 21].

Слив из классифицирующего сосуда собирают до тех пор, пока он не станет чистым. После этого рассчитывают и устанавливают новое количество воды, поступающей в классификатор, для выделения следующего класса крупности и т. д.

Для одновременного получения нескольких классов крупности при шламовом анализе последовательно соединяют несколько сосудов различных размеров. Например, установка института Гинцветмет состоит из трех сосудов диаметром 100, 200 и 400 мм, расположенных каскадно. Слив сосуда диаметром 100 мм поступает в сосуд диаметром 200 мм, слив которого в свою очередь подается в сосуд диаметром 400 мм.

Количество воды, поступающей из напорного бака в классификаторы, регулируют по размеру наибольшего классификатора, т. е. по классу минимальной крупности, например по классу 5 мкм, тогда пески этого классификатора будут  $-10+5$  мкм, второго —  $20+10$  мкм и третьего  $+20$  мкм.

Применяют также приборы, состоящие из нескольких последовательно установленных стеклянных конусов. Слив меньшего конуса поступает в нижнюю часть последующего большего конуса. Поступление воды регулируют аналогично описанному выше.

На этом же принципе действует классификатор АДАП для шламового анализа, состоящий из четырех последовательно расположенных сосудов квадратного сечения, имеющих сторону размером 25, 50, 100 и 200 мм, на котором выделяют пять классов крупности.

Выделение частиц менее 5 мкм статическим отмучиванием очень длительно — несколько дней. Продолжительность классификации значительно сокращается в случае проведения ее непрерывно на вышеуказанных приборах. Так, получение на классификаторе Гинцветмета десяти фракций материала с размерами частиц 2,3—52 мкм требует около 60 ч, а разделение материала с размерами частиц 10—52 мкм на 4 фракции — около 18 ч.

Просмотром классов крупности под микроскопом или бинокулярной лупой устанавливают, в каких из них произошло практически полное освобождение рудных минералов из сростков. Эти классы используют для выделения из них богатых концентратов минералов, условно называемых мономинеральными фракциями.

### **Получение мономинеральных фракций [3]**

Используя различия физических и химических свойств минералов, классифицированный материал оптимальной крупности обрабатывают разными способами с целью получения возможно более чистых минеральных фракций. Во многих случаях (обычно при крупности материала менее 0,1 мм) применением нескольких спо-

сбавается удается получить фракции, содержащие не менее 80—90 % основного минерала. Такие фракции условно называются мономинеральными. Они являются исключительно ценным материалом, так как при наличии таких богатых продуктов значительно облегчается диагностика самих минералов, установление их состава и свойств, характера ассоциации минеральных составляющих, выявление изоморфизма, а также представляется возможность выяснить растворимость выделенных минералов в целях разработки или усовершенствования методики химического фазового анализа или осуществления подготовки исходного материала к микроскопическому изучению.

Выбор метода получения минеральных фракций зависит главным образом от ряда свойств исследуемого материала (вещественного состава, крупности включений отдельных минералов, их магнитных и электрических свойств, плотности и т. д.), а также от поставленных перед исследователями целей.

Получение мономинеральных фракций иногда затрудняется тем, что не удается полностью разделить полезное ископаемое на его минеральные компоненты. Основные препятствия для достижения этого — близость физических свойств некоторых минералов, необходимость в большинстве случаев очень тонкого измельчения исходного продукта (до 5—10 мкм), а при такой крупности с применением существующих приборов трудно достаточно точно разделить полученный тонкодисперсный материал. Однако техника выделения мономинеральных фракций может быть усовершенствована, и в последние годы достигнуты успехи в конструировании приборов, позволяющих значительно повысить эффективность операции разделения минералов [3].

### Разделение минералов по плотности

Для концентрирования минералов широко применяют разделение исходного материала по плотности. В лабораторных исследованиях для этой цели обычно используют тяжелые жидкости с плотностью от 2,9 до 4,2 г/см<sup>3</sup> (табл. 2). К ним предъявляется ряд требований. Тяжелые жидкости должны быть прозрачными, бесцветными (или слабоокрашенными), не разлагаться при работе и не вступать во взаимодействие с минералами. Желательно, чтобы максимальная плотность жидкости легко могла быть снижена без ее разложения до нужного заданного значения разбавлением соответствующим растворителем. Тяжелая жидкость должна быть как можно менее токсичной, а также легко без больших потерь регенерируемой для повторного использования. Однако не все применяемые жидкости удовлетворяют этим требованиям.

Органические тяжелые жидкости обладают значительно большей химической инертностью, чем неорганические, представляющие собой концентрированные растворы солей тяжелых металлов. Так, жидкости Туле и Рорбаха реагируют с металлами и сульфидами металлов, что ограничивает их применение. Способ раз-

Основные характеристики применяемых тяжелых жидкостей

Жидкость	Химический состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Максимальная вязкость Па·с	Промывная жидкость
Бромформ	$\text{CHBr}_3$	2,89	0,002	Спирт, эфир, бензин, бензол
М-163	$\text{ZnI}_2 + \text{BaI}_2$	2,90	0,009	Спирт
М-44	$\text{ZnI}_2 + \text{CdI}_2$	3,00	0,009	Вода
М-45				Вода
Тетрабромэтан	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$	2,96	0,011	Спирт, бензол, эфир, хлороформ
Жидкость Туле	$\text{HgI}_2 + 2\text{KI}$	3,17	0,010	Вода
Иодистый метилен	$\text{C}_2\text{H}_2\text{I}_2$	3,32	0,040	Спирт, бензин, бензол, эфир
Жидкость Сушина — Рорбаха	$\text{BaI}_2 + \text{HgI}_2$	3,5	—	Вода, спирт, эфир, бензин, бензол
Жидкость Клерици	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{TI}_2 + \text{HCO}_2\text{TI}$	4,27	0,050	Вода

деления исследуемого продукта на фракции с помощью тяжелых жидкостей характеризуется высокой эффективностью разделения минералов, чистотой получаемых фракций, возможностью применения сравнительно простой и несложной аппаратуры.

Разделению в тяжелых жидкостях обычно подвергают только классифицированный материал. В зависимости от размера зерен, разности в плотности жидкости и разделяемых минералов, а также вязкости жидкости применяют простое отстаивание (в стаканах, делительных воронках и т. д.) и разделение в периодических и полунепрерывно действующих центрифугах. Деление зернистого материала (размер зерен не менее 0,1 мм) можно производить в делительных воронках или в стаканчиках без перечистки фракций. Влияние формы зерен и вязкости тяжелой жидкости в этом случае практически незначительно. На разделение берут навески от единиц до сотен граммов.

Тонкодисперсный материал (10—40 мкм) оседает в тяжелых жидкостях очень медленно вследствие их значительной вязкости. Такой материал разделяют в основном в стаканчиковых центрифугах (емкость стаканчиков 50—100 мл, частота вращения 3000—4500 об/мин). При значительном количестве тонкодисперсного материала или при необходимости разделения материала с разницей в плотностях всего 0,1—0,2 г/см<sup>3</sup> требуется неоднократная перечистка фракций. В суперцентрифугах (частота вращения достигает 10 000 об/мин) удается удовлетворительно разделить материал крупностью до 10 мкм, но с затратой на эту операцию значительно большего времени, чем при разделении зернистого материала. Например, центрифуга Мошева, усовершенствованная

П. П. Авдусиным, позволяет разделить минералы, размеры частиц которых колеблются от 10 до 0,2 мкм.

Чем больше разница в плотностях разделяемых минералов и чем крупнее их включения, тем легче и полнее происходит концентрирование отдельных минералов и тем ближе по составу получаемые фракции к мономинеральным. Плотность жидкости подбирают в зависимости от минерального состава исследуемой пробы руды. Жидкости с высокой плотностью — дорогостоящие, поэтому разделение исходной навески начинают в жидкостях малой плотности для выделения в легкую фракцию основной массы пробы с тем, чтобы на операции деления в жидкостях высокой плотности поступало возможно меньше материала.

Плотность тяжелой среды может быть повышена до 4,5—5 г/см<sup>3</sup> при использовании легкоплавких солей и металлов. Однако такое увеличение плотности практически неосуществимо, а сама операция разделения пробы на фракции значительно усложняется, требуется специальная аппаратура, поэтому к такому способу разделения прибегают редко. Выделение минералов с высокой плотностью (>5 г/см<sup>3</sup>) осуществляют на суперпаннере Холтейна, микропаннере Мюллера, инфрасайзере, конусе Раушенбуша [19].

Высокоэффективен разработанный в ЦНИГРИ способ разделения минералов по плотности, получивший название магнитно-гидростатической сепарации (МГС) [3]. МГС основана на том, что при внесении жидкостей, имеющих парамагнитные свойства, в неоднородное магнитное поле — клиновидный зазор электромагнита — происходит увеличение условной плотности ее сверху вниз в соответствии с увеличением напряженности магнитного поля. Объясняется это тем, что к силе тяжести, действующей на парамагнитную жидкость, добавляется пондеромоторная сила магнитного поля. Немагнитные минералы всплывают и распределяются по слоям условной плотности парамагнитной жидкости.

Выпускаемые в настоящее время аппараты МГС-1 предназначены для разделения немагнитных минералов по их плотности от 2,5 до 7,5 г/см<sup>3</sup> в искусственно утяжеленной жидкости. В зависимости от применяемой жидкости и ее плотности в МГС-1 можно утяжелить жидкость даже до 19,5 г/см<sup>3</sup>. Наиболее удобными парамагнитными жидкостями для практического использования являются хлорид и бромид марганца.

Имеется значительный положительный опыт по разделению в растворе хлорида марганца на мономинеральные фракции смесей минералов, состоящих из золота, киновари, галенита, арсенопирита, пирита, циркона, апатита, кварца. Однако методом МГС можно разделить минералы по плотности, если магнитная восприимчивость сепарируемых минералов меньше, чем магнитная восприимчивость рабочей жидкости.

Произведенная дифференциация минералов по фракциям различной плотности дает возможность сделать некоторые практические важные выводы. Так, легкие фракции плотностью <2,9 г/см<sup>3</sup> практически представляют собой пустую породу с незначительным ко-

личеством весьма тонкой, вплоть до эмульсионной вкрапленности рудных минералов, которые механическим путем не могут быть извлечены. Поэтому они количественно выражают минимально возможные безвозвратные потери ценных элементов при обогащении для данной крупности измельчения руды и промпродуктов.

Не менее интересны для технологов промежуточные фракции плотностью 2,9—3,4 г/см<sup>3</sup>; они могут содержать значительное число тонких сростков рудных минералов с породой. Эту фракцию следует классифицировать как труднообогащаемую часть руды, в которой может аккумулироваться значительное количество извлекаемых элементов.

В тяжелых фракциях концентрируются свободные зерна рудных минералов, их взаимные сростки, а также крупные богатые сростки рудных минералов с породой. Они характеризуют потери сопутствующих металлов в концентратах основных металлов, а также устанавливают минимальное загрязнение их породой. Состав фракций плотностью более 4,2 г/см<sup>3</sup> дает представление о составе конечных коллективного или селективного концентратов. В некоторых случаях они являются мономинеральными фракциями. Применение более тяжелой среды позволяет разделить рудные минералы и получить мономинеральные фракции с более высоким содержанием основного минерала.

#### Разделение минералов в магнитном поле

Удельная магнитная восприимчивость минералов изменяется в широких пределах от 0,2 до  $700 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г, что позволяет использовать столь значительное различие для дифференциации минералов по группам. Материал крупностью более 0,1 мм в ряде случаев можно разделить на пять фракций универсальным постоянным магнитом Сочнева С-5, который имеет четыре полюса с различной интенсивностью магнитного поля. Этим магнитом можно, например, разделить группу минералов, состоящую из магнетита, ильменита, вольфрамита, монацита, пирита. Магнитом С-5 обрабатывают навески по 5—10 г крупностью от 2 мм до 74 мкм.

Разделение минералов с близкой магнитной восприимчивостью осуществляется на электромагнитных анализаторах СЭМ-1, УЭМ-1Т и СИМ-1. На приборах СЭМ-1 и УЭМ-1Т можно проводить сухую и мокрую сепарацию. Допускаемые пределы крупности зерен от 2 мм до 43 мкм. Результаты сепарации улучшаются при предварительной классификации материала. Эти приборы позволяют выделить в виде мономинеральных фракций (чистотой до 99 %) магнетит, титаномагнетит, гематит, хлорит, амфибол, гранат и др. Навески сепарируемого материала не более 5 г.

Вследствие высокой интенсивности магнитного поля приборов СЭМ-1 и УЭМ-1Т, превосходящей во много раз интенсивность поля обычных магнитов и электромагнитов, могут быть извлечены такие минералы, которые ранее было принято относить к немагнитным.

Изодинамический сепаратор СИМ-1 используется для разделения близких по магнитной восприимчивости и плотности слабомагнитных минералов, например моноклинного и ромбического пироксенов. Сепарации на этом приборе следует подвергать тщательно классифицированный материал, предварительно освобожденный от сильномагнитных минералов (магнетита, титаномагнетита, пирротина). Пленки оксидов железа на зернах минералов необходимо предварительно удалять растворением в слабом растворе соляной или щавелевой кислоты либо обработкой материала ультразвуком в водной среде.

### Разделение минералов в электрическом поле

4102 Для концентрации минералов весьма эффективна электрическая сепарация, основанная на разделении минералов по проводимости в электрическом поле высокой напряженности. Так, высокая относительная проводимость (более 4) установлена у корунда, смитсонита, арагонита, граната, хризолита, топаза, апатита, вульфенита; низкая (менее 2) — у графита, борнита, ковеллина, флюорита, пиролюзита. Однако относительная проводимость минералов может значительно изменяться в зависимости от содержания в них примесей. Вследствие этого одни и те же минералы с различных участков одного месторождения могут вести себя по-разному при электрической сепарации. В каждой группе соединений (сульфиды, карбонаты, оксиды и т. п.) наблюдаются значительные колебания в проводимости.

В электрическом сепараторе на электродах создается разность потенциалов от 10 до 60 кВт. При поступлении в сепаратор все минералы соприкасаются с заряженным электродом, например вращающимся барабаном. Частицы-проводники быстро получают от электрода одинаковый с ним заряд и отталкиваются от электрода. Частицы-непроводники, получающие малый заряд, практически не отталкиваются от электрода. Вследствие этого частицы с различной электропроводимостью выходят из электрического поля, двигаясь по разным траекториям, что и обеспечивает их разделение.

При электрической сепарации существенное значение имеет поверхностная проводимость. Разделение минералов эффективно при крупности частиц не менее 0,2 мм, лишь в некоторых случаях размер зерен может быть понижен до 0,1 мм. Поэтому перед сепарацией отмывают шламы. При наличии на частицах минералов железистых пленок зернистую часть анализируемого материала обрабатывают 3—4 %-ным раствором соляной кислоты или подвергают действию ультразвука. Тщательно промытый материал отфильтровывают, высушивают, а перед сепарацией нагревают до температуры 80 °С для полного удаления поверхностных пленок воды. Помещение, в котором производится сепарация, должно быть сухим.



Для сепарации рудных порошков в лабораторных условиях используют коронные сепараторы. Отечественная промышленность выпускает сепараторы ПС-1 и ЭС-1. В этих сепараторах разделение минералов может осуществляться в поле коронного разряда в электростатическом и комбинированном полях.

Поле коронного разряда необходимо для выделения в проводящую фракцию хороших минералов-проводников (халькопирит, пирит, галенит, пирротин, пентландит, самородное золото и др.).

Разделение минералов-непроводников происходит в электростатическом поле. В этом случае результаты сепарации в большой степени зависят от различий в диэлектрической проницаемости минералов. В электростатическом поле можно разделить кальцит и кварц, гранат и алмаз и др.

В комбинированном поле в проводящую фракцию извлекаются минералы, являющиеся хорошими, средними и слабыми проводниками — ильменит, рутил, ильменорутит, колумбит, лейкоксен, касситерит, гематит, магнетит, хромит, пирохлор, лимонит, галенит, пирит, халькопирит и т. д.

Электрическая сепарация наиболее часто используется для разделения сульфидных и несульфидных минералов.

Кроме перечисленных методов часто применяют химическую доводку получаемых конечных продуктов. Минеральные фракции с высоким содержанием основного минерала получают флотацией (например, для выделения различных сульфидов, шеелита, слюды, талька, самородной серы и т. д.), электрофоретическим разделением глинистых суспензий, диэлектрической сепарацией, декрипацией (растрескивание минерала при его нагревании), разделением минералов на липких поверхностях по форме зерен и трению [3].

### МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД

Кристаллооптические свойства в большинстве случаев однозначно характеризуют ту или иную фазу, вследствие чего оптический метод качественного определения минерального состава руд и продуктов обогащения является ведущим в основной массе исследований, выполняемых в ходе разработки технологии обогащения руд (см. рис. 1). По методике исследований имеется многочисленная литература [5, 7, 9, 20, 42]. В постоянном содружестве с микроскопическим методом находятся химические. Кроме того, почти всегда он дополняется другими методами исследования. Количественное определение содержания минералов должно базироваться на результатах химического фазового и минералогического анализов.

Микроскопические исследования исходного материала ведут в проходящем, отраженном и сходящемся свете. В проходящем свете диагностируют нерудные минералы, в отраженном — рудные, при этом в настоящее время применяют микроскопы МИН-8,

Полам-212, Полам-312, НИ-2, Амплиоль, Цетопан и др. Все они снабжены поляризаторами и анализаторами, приспособленными для изучения прозрачных минералов в проходящем свете, наборами светофильтров для измерения дисперсии, линзами Бертрана для определения знака и осности прозрачных фаз в сходящемся свете. Первый этап минералогического анализа — визуальное изучение штучного материала пробы при небольших увеличениях бинокулярного микроскопа. При этом устанавливают текстуру руд и пород, характер оруденения, примерные размеры минеральных обособлений (зернистость) и признаки измененности руды (ожелезнение, окисленность, оталькование и т. д.). Затем под микроскопом исследуют прозрачные и полированные шлифы, изготовленные из штучного материала, с целью определения минерального состава руды, размеров минеральных обособлений, структурных особенностей, характера сростаний, наличия или отсутствия эмульсионных включений и т. д. При определении минерального состава используют все виды оптической диагностики — измерение оптических констант, микротвердости, микрохимические реакции, диагностическое и структурное травление и окрашивание. В тех случаях, когда этих методов недостаточно для уверенной диагностики минералов, применяют упоминаемые ниже методы более детального исследования. Каждый из этих методов предъявляет свои требования к подготовке препаратов, возможности их различны.

Количественный минералогический анализ производится из средней пробы, т. е. из пробы, измельченной до —1 мм и рассеянной на классы крупности. При содержании извлекаемого минерала больше 1% пробу рассеивают на 3 (реже 4) класса крупности, затем в каждом классе производят количественные подсчеты содержания и определение величины минеральных зерен. При содержаниях меньше 1% подсчет ведется в 9—12 классах крупности. Приближенный подсчет может проводиться в «рыхлом», не сцементированном материале под бинокулярным микроскопом, но он должен охватывать от 1000 до 10 000 зерен. Этот метод неудобен для материала крупностью менее 0,2 мм и почти совершенно непригоден для подсчета сульфидных минералов.

Обычно подсчет ведется в цементных шлифах, изготовленных на основе какого-либо цементирующего, быстро твердеющего материала (шеллака, пихтового бальзама, пластмасс, эпоксидных смол или зубного цемента), одним из трех методов — площадным, линейным или точечным, описанных в специальных руководствах [10, 20, 42].

Существует несколько способов микроскопического количественного анализа. Для определения соотношения минералов используют полуавтоматическое интеграционное устройство (МИУ-1), интеграционный столик, окулярные сетки и линейки.

Весьма распространен линейный способ количественного анализа, согласно которому в сечении шлифа измеряют длину отрезков, приходящихся на зерна каждого минерала по нескольким

параллельным направлениям. Суммарную длину всех отрезков анализируемого минерала принимают пропорциональной площади и объему этого минерала.

Точечный способ (наиболее простой и достаточно быстрый в случае применения специальных приборов) заключается в подсчете в плоскости среза шлифа большого числа точек, причем отмечают раздельные точки, принадлежащие зернам разных минералов. При этом принимают, что количество подсчитанных точек пропорционально объемам, занимаемым соответствующими минералами. Распределение и подсчет точек производят на интеграционном устройстве МИУ-1.

Метод полей рекомендуется при малом содержании определяемого минерала. Весь шлиф просматривают поле за полем и окончательный результат вычисляют по формуле

$$C = \frac{\Sigma \cdot 100}{nN},$$

где  $C$  — объемное содержание определяемого минерала, %;  $\Sigma$  — сумма точек, попавших на определяемый минерал во всех рассмотренных полях шлифа;  $n$  — число полей;  $N$  — число точек в сетке окуляра.

Подсчет количества зерен можно вести без предварительного рассева на классы, но тогда одновременно с подсчетом зерен учитывают размеры их. При этом в окуляр микроскопа вставляют квадратную сетку с известным числом узлов. На поле, занятом сеткой, подсчитывают узлы, где есть определяемый минерал, с подразделением на свободные зерна и сростки или на минералы разных видов. Видимую площадь зерен устанавливают по размерам клеток сетчатого окуляра. Чем больше просмотрено полей, тем точнее будут результаты.

Применяют и другие методы анализа рыхлых минеральных агрегатов без приготовления шлифа. Но при выполнении анализа этими способами подсчет результатов усложняется необходимостью введения поправок на толщину зерен, их форму и гранулометрический состав. Кроме того, определение минералов в порошковом материале без обработки реактивами и красителями весьма затруднено. Оптимальные размеры, при которых удобнее всего производить анализ в препаратах, лежат в пределах 100—250 мкм, но в иммерсии можно анализировать материал крупностью до 10 мкм.

Количественный минералогический анализ в ряде случаев дает удовлетворительные результаты. Весьма ценно то, что он основан на результатах прямого визуального наблюдения. Однако применение микроскопии для количественной оценки содержания минералов в полезных ископаемых ограничено из-за большой трудоемкости определений. Например, при крупности зерен 20—25 мкм и меньше диагностика их в шлифе затруднена, а время, необходимое для подсчета, возрастает на порядок.

Так, в институте Механобр для получения достоверных данных по количественному определению производят подсчет не менее 400—500 зерен, а для подсчета в шлифах, изготовленных из недробленного материала, эта цифра возрастает до 1000. Несмотря на это, при микроскопическом определении содержания минералов погрешность составляет не менее 10 отн. %. Лишь в случае приближенной оценки в подсчет вовлекают 50—100 зерен. Этот метод фазового анализа невозможно использовать при более тонком диспергировании минералов в руде или в присутствии соединений, маскирующих минеральные компоненты полезного ископаемого (водные оксиды железа, марганца и другие окхристые соединения).

Количественный минералогический анализ иногда может быть значительно упрощен, и может быть достигнута более высокая точность при использовании специальных приборов. Например, в случае применения пушинтеграторов просмотр 20—30 полей в шлифе занимает 30—40 мин.

## ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### Подготовка материала к исследованиям

Область применения химических методов для изучения состава минерального сырья неуклонно расширяется. В настоящее время наряду с количественным определением содержания минералов химическим фазовым анализом, как правило, дополнительно проводят химические исследования в различных направлениях: подготовка исходного материала к последующим исследованиям, главным образом микроскопическим, доводка выделенных физическими методами богатых минеральных фракций до мономинеральных, изучение взаимосвязи полезных компонентов с минеральными составляющими.

Содружество химии с минералогией начинается с диагностики минералов, при которой довольно часто применяют травление, кристаллохимические и капельные реакции. Усиления разницы в окраске минералов для лучшего их распознавания под микроскопом достигают с помощью поверхностных пленочных реакций, создающих специфическую окраску поверхностей минералов. Этот метод подготовки к микроскопическим исследованиям приобрел большое значение, например, для определения карбонатных минералов. При диагностике минералов в окисленных рудах оказались весьма полезными метод отпечатков и капельный анализ [42].

Для диагностики минералов применяют следующие реактивы:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , первые три реактива — в виде концентрированных, а остальные — 20 %-ных растворов. При необходимости проводить более глубокие химические изменения в составе исходной пробы используют также другие растворители различной концентрации.

В настоящее время исследователями собран значительный материал о химических свойствах минералов [3, 5, 41, 45, 47]. Они обобщены в приложениях 1, 2.

Следует указать на следующие особенности взаимодействия минералов с некоторыми растворителями.

Сульфаты и некоторые хлориды необходимо отнести к наиболее растворимым природным соединениям. Так, все водорастворимые минералы цветных и черных металлов представлены сульфатами. Карбонаты, многие фосфаты, бораты, арсенаты, вольфраматы и молибдаты и некоторые силикаты составляют группу сравнительно легкоразлагаемых соединений. Наиболее активными и удобными в работе растворителями этих минералов являются соляная и азотная кислоты. Серная кислота обычно также легко разлагает их, но при наличии в составе минералов кальция, бария, свинца в процессе обработки кислотой образуются на зернах пленки труднорастворимых сульфатов, которые замедляют и могут полностью прекратить растворение минералов.

Оксиды и гидроксиды резко различаются по химическим свойствам. Например, оксиды и гидроксиды железа, марганца и некоторые алюминиевые минералы из этой группы легко растворяются в соляной кислоте. Слабее на них действует серная кислота и еще меньше азотная. К этой группе относятся такие исключительно инертные минералы, как касситерит, хромит, корунд, кварц.

Высшие оксиды металлов хорошо растворяет щавелевая кислота. Их растворимость значительно повышается в присутствии восстановителей.

Сульфиды легко разлагаются азотной кислотой или царской водкой. Однако при этом почти всегда выпадает осадок элементарной серы, который может затормаживать растворение сульфидов. Такое же действие оказывает образующийся осадок труднорастворимых сульфатов в случае присутствия в разлагаемых минералах бария, свинца и кальция. Соляная и серная кислоты хорошо растворяют только простые сульфиды железа, цинка, кадмия и висмута.

Силикаты и разновидности кварца представляют наиболее многочисленную группу трудноразлагаемых минералов, лишь фтористо-водородная кислота и ее соли, особенно в сочетании с серной кислотой, разлагают их. Серная и соляная кислоты по отдельности разлагают лишь небольшую часть силикатов с образованием гелеобразного осадка кремнекислоты, который также может затормаживать разложение минералов. Концентрированная щавелевая кислота при нагревании действует только на единичные силикаты — нефелин и некоторые другие тонкодисперсные и сильногидратированные силикаты.

Водный раствор аммиака является хорошим растворителем гидросиликатов тех элементов, которые способны к образованию легко растворимых комплексных аммиачных соединений. Растворы едких щелочей и карбонатов щелочных металлов активно взаимодействуют при нагревании, в особенности до 150—300 °С, с теми

силикатными минералами, металлы которых носят амфотерный характер (алюминий, свинец, цинк). Эти растворители хорошо растворяют аморфные минералы типа коллоидов (опал) из группы кварца. Иногда щелочные растворители переводят в раствор только часть элементов, осаждая другие в виде гидроксидов или карбонатов, которые можно легко перевести в раствор соответствующей обработкой их разбавленными кислотами.

Самородные металлы, золото и платиноиды, инертны и могут быть растворены только в смеси концентрированных соляной и азотной кислот, что дает возможность выделить чистый металл из руды. Серебро, медь, висмут, железо, наоборот, сравнительно легко растворяются в азотной, серной или соляной кислотах.

При микроскопическом изучении руд, особенно окисленных, часто приходится сталкиваться с большими трудностями определения минералов вследствие их тесной взаимосвязи, образования на зернах рудных минералов мощных рыхлых пленок, состоящих преимущественно из гидроксидов железа, тонкодисперсных частиц карбонатов, силикатов, а также пленок элементарной серы, оксидов металлов на сульфидах. Такое сплошное вуалирование изучаемых минералов сильно осложняет микроскопическое исследование, а иногда делает его невозможным. Во многих случаях правильным подбором растворителей удается растворить мешающие оболочки на зернах минералов, практически не затрагивая последних. Это дает возможность изучать «индивидуализированные» выделения определяемого минерала. Приводимые ниже экспериментальные данные по обесцвечиванию исследуемых бокситов, обезжелезнению каолинов, кварцевых песков, являются достаточно убедительным примером эффективности такой химической подготовки исходной пробы.

### **Химическая доводка богатых минеральных фракций**

Физические методы получения мономинеральных фракций позволяют обычно отделить изучаемые минералы от большей части пустой породы. Однако иногда содержание основного минерала в концентратах не превышает 50—70 %. Происходит это большей частью из-за близости физических свойств разделяемых минералов, а иногда из-за «потери индивидуальности» выделяемых минералов вследствие тесной взаимосвязи их с другими минеральными составляющими.

Разнообразие в растворимости минералов открывает принципиальную возможность успешно применить химическую доводку богатых минеральных концентратов. Такое направление широко используется в детальных исследованиях полезных ископаемых [3, 10, 20].

Подбор растворителей зависит от минерального состава исследуемого продукта. Обычно необходимо применять в определенной последовательности несколько растворителей (минеральные и органические кислоты, щелочи, карбонаты щелочных металлов).

Иногда полезен предварительный низкотемпературный обжиг исходного материала. После разложения большей части соединений, являющихся «цементом» сростков и различных рыхлых образований, целесообразно повторное применение физических методов разделения минералов. Такое чередование химических и физических обработок может повторяться несколько раз. В конечном результате даже из пробы сложного состава выделяют практически чистые минералогические образцы. В этом случае предоставляется возможность не только изучить химический состав минерала, но и определить гранулометрическую характеристику его включений в пробе, что позволяет определить оптимальную степень измельчения. В институте Механообр, например, наиболее успешно химическая доводка богатых минеральных концентратов была осуществлена при изучении бокситов, кварцевых песков, серных, золотых, хромитовых и оловянных руд [19].

Задача в значительной степени облегчается, когда концентрируемый минерал инертен к большинству применяемых реагентов и требуется значительное повышение концентрации минерала для облегчения его диагностики.

Существуют различные варианты химической доводки.

1. Сопутствующие минералы легко растворяются определенными растворителями. Все продукты полностью переходят в раствор или удаляются в виде газа в окружающее пространство. Хорошо промытый и отфильтрованный остаток представляет собой один минерал или группу чистых минералов. Примерами могут служить выделение самородной серы, кварца из карбонатных пород, некоторых рудных минералов (касситерита, хромита, сульфидов). Такой вариант является наиболее легким, но и более редким случаем в практике химической доводки.

2. Часть сопутствующих минералов легко разлагается, при этом освобождаются из сростков минералы, которые значительно отличаются по физическим свойствам от основного минерала, например в сростке карбонатов с самородной серой (или кварцем, или оксидами алюминия), с инертными силикатами или сульфидами. В этом случае повторное применение физических методов разделения нерастворимых остатков может оказаться более эффективным. В зависимости от сложности состава исходных проб иногда требуется повторять такие обработки различными растворителями для получения конечного продукта требуемой чистоты.

### **Химический фазовый анализ**

Наибольшее практическое значение из всех химических методов исследования состава минерального сырья приобрел химический фазовый анализ, так как с его помощью количественно определяют элементы, входящие в состав минералов. Сущность этого анализа заключается в избирательном растворении изучаемых минералов или использовании различия в скорости растворения их. При обработке пробы определенным растворителем в оптималь-

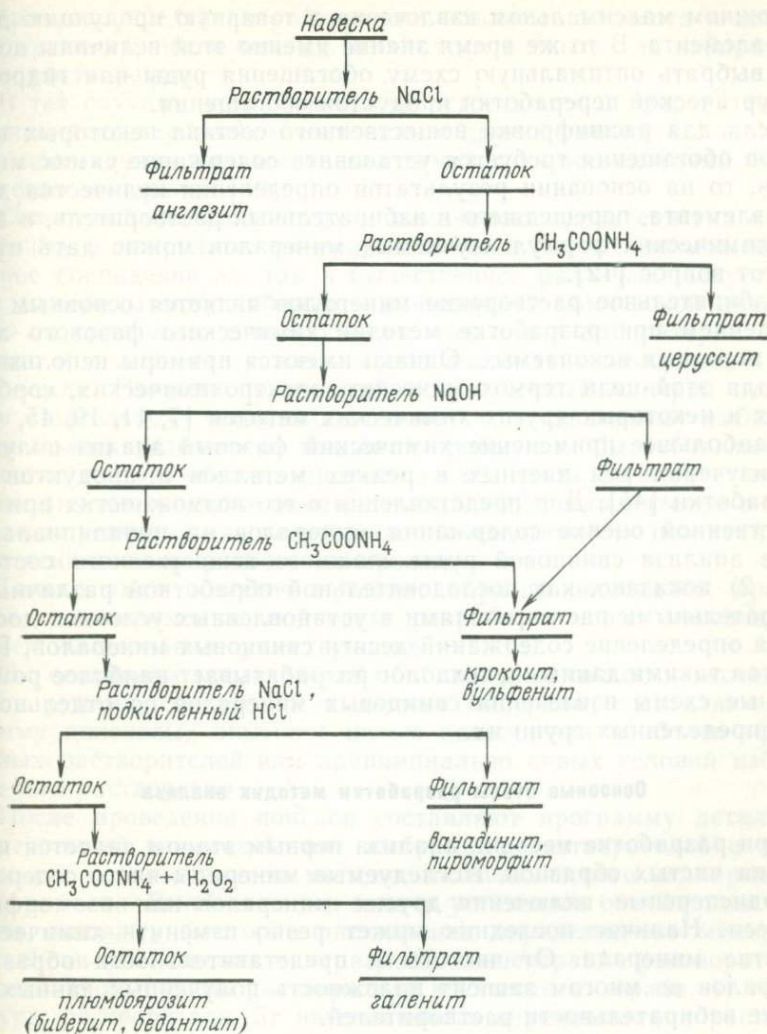


Рис. 2. Анализ сульфидно-окисленной свинцовой руды

ных условиях можно перевести в раствор один или несколько минералов, практически не затрагивая остальные минералы, содержащие тот же элемент.

Определив перешедший в раствор элемент, устанавливают содержание его в исходной пробе, соответствующее растворенному минералу или группе минералов. В итоге последовательного применения различных избирательных растворителей можно рассчитать распределение этого элемента по его минеральным формам. Такое выражение результатов наиболее простое для химика и наиболее удобное для технолога, так как сразу дает представление о

возможном максимальном извлечении в товарную продукцию данного элемента. В то же время знание именно этой величины помогает выбрать оптимальную схему обогащения руды или гидрометаллургической переработки продуктов обогащения.

Если для расшифровки вещественного состава некоторых продуктов обогащения требуется установить содержание самих минералов, то на основании результатов определения количества данного элемента, перешедшего в избирательный растворитель, и знания химических формул изучаемых минералов можно дать ответ на этот вопрос [12].

Избирательное растворение минералов является основным направлением при разработке методик химического фазового анализа полезных ископаемых. Однако имеются примеры использования для этой цели термохимических, электрохимических, сорбционных и некоторых других химических методов [7, 11, 19, 45, 47].

Наибольшее применение химический фазовый анализ получил при изучении руд цветных и редких металлов и продуктов их переработки [45]. Для представления о его возможностях при количественной оценке содержания минералов на принципиальной схеме анализа свинцовой руды сложного вещественного состава (рис. 2) показано, как последовательной обработкой различными избирательными растворителями в установленных условиях достигается определение содержаний десяти свинцовых минералов. Располагая такими данными, технолог разрабатывает наиболее рациональные схемы извлечения свинцовых минералов по отдельности или определенных групп их.

### **Основные этапы разработки методик анализа**

При разработке методик анализа первым этапом является подготовка чистых образцов. Исследуемые минералы часто содержат тонкодисперсные включения других минералов или изоморфные примеси. Наличие последних может резко изменить химические свойства минерала. От чистоты и представительности образцов минералов во многом зависит надежность полученных данных по оценке избирательности растворителей.

В некоторых случаях удается получить штучные образцы минералов высокой чистоты. Иногда можно выделить в достаточном количестве чистые минералы отбором их под бинокулярной лупой из крупных классов измельченных богатых руд. Отобранные образцы сравнительно просто довести до требуемой чистоты. Однако наиболее надежным способом подготовки исходного материала является получение мономинеральных фракций [3, 19]. Применение всего комплекса современной аппаратуры и химической доводки в большинстве случаев позволяет довести содержание в конечных фракциях основного минерала до 95 %.

Полученные образцы минералов подвергают предварительной качественной оценке их чистоты минералогическим и спектральным анализами. В случае положительных результатов этой проверки,

в образцах определяют содержания основного элемента и некоторых примесей, после чего их используют в опытах по избирательному растворению.

В тех случаях, когда минералы встречаются в природе только в тонкодиспергированном состоянии в других минералах, получить их в достаточном количестве для химических исследований можно синтезом минералов [40].

Сопоставление физических и химических характеристик искусственных и природных минералов показывает, что возможно как полное совпадение их, так и существенное различие. Искусственные минералы могут обладать повышенной химической активностью по сравнению с природными, так как в лаборатории очень трудно моделировать условия образования этих минералов в недрах земли. Поэтому полученный искусственный минерал подвергают тщательному микроскопическому и спектральному изучению. Если можно выделить из исходной пробы хотя бы небольшое количество чистого образца природного минерала, то следует поставить с ним контрольные опыты с выбранным растворителем в оптимальных условиях для подтверждения идентичности поведения искусственного и природного минералов.

Только имея достаточно чистые образцы минералов, приступают к экспериментальной части разработки новых методик или усовершенствования существующих.

На основании критического обобщения химических исследований с рудами, содержащими данные минералы, составляют программу поисковых опытов с целью нахождения наиболее эффективных растворителей или принципиально новых условий избирательного растворения.

После проведения поисков составляют программу детальных исследований взаимодействия выбранных растворителей с минералами с использованием методов математического планирования эксперимента. В ней ставится задача установить оптимальные значения основных факторов растворения определяемого минерала: 1) степени измельчения минерала, 2) концентрации растворителей, 3) отношения объема растворителя к навеске минерала, 4) температуры растворителя, 5) интенсивности перемешивания раствора, 6) продолжительности растворения.

Новую или усовершенствованную методику проверяют на синтетических смесях, включающих все минералы, содержащие определяемый элемент, а также некоторые сопутствующие им минералы, могущие влиять на избирательное растворение определяемых минералов.

В качестве избирательных растворителей первоначально применялись растворы минеральных кислот, щелочей и некоторых наиболее распространенных солей. Однако сложность нахождения требуемой степени избирательности растворения, увеличение количества определяемых минералов заставляют непрерывно искать новые растворители. В ряде случаев хорошо зарекомендовали себя органические растворители — комплексон III, тиомочевина, глико-

коль, унитиол, щавелевая, лимонная, яблочная кислоты и др. [19, 40, 45].

Взаимодействие реагентов с минералами широко изучалось такими крупными учеными, как И. Н. Плаксин, В. В. Доливо-Добровольский, Л. В. Зверев, А. С. Черняк, А. Н. Зеликман, Н. А. Филиппова. Кроме того, этому вопросу посвящены диссертационные работы по химическому фазовому анализу [9, 19, 45, 47]. Особенно важны теоретические исследования, ставящие своей задачей прогнозирование наиболее рациональных направлений в экспериментальной части в целях наиболее быстрого и наиболее эффективного выбора избирательных растворителей, так как до сего времени фактически разработка методик фазового анализа ведется эмпирическим путем.

Первые работы в этом направлении были выполнены В. В. Доливо-Добровольским и продолжены Х. К. Оспановым [8, 26, 43]. Авторы считают, что каждая крупная методическая работа по химическому фазовому анализу должна состоять из следующих этапов: 1) установление принципиальной осуществимости процесса избирательного растворения минералов; 2) изучение кинетики процесса избирательного растворения; 3) создание специфических условий для повышения избирательности растворения.

В. В. Доливо-Добровольский исходил из положения, что термодинамическая вероятность растворения минерала в данном растворителе зависит от термодинамических функций минерала. В основу выбора критериев оценки избирательности им были приняты изменения констант равновесия или свободной энергии протекающих реакций растворения веществ. Все расчеты и выводы делались в условиях определяющего влияния термодинамических факторов, т. е. ограничения реакций достижением равновесного состояния. В результате критического рассмотрения опыта применения этих критериев В. В. Доливо-Добровольским установлены области наиболее эффективного применения каждого из них.

В качестве примера практического использования установленных им закономерностей в табл. 3 приведены расчетные показатели избирательности действия раствора карбоната натрия на различные смеси сульфатов. В ней из рассмотренных В. В. Доливо-Добровольским нескольких критериев взяты значения только двух, оказавшихся наиболее показательными:

$$\varphi = \frac{K_A}{K_B},$$

где  $K_A$  и  $K_B$  выражены через активности константы равновесия реакции растворения соответственно основного и сопутствующего вещества;

$$\varphi'' = 0,19144 T \lg \frac{K_A}{K_B} \text{ кДж/моль,}$$

этот показатель выведен с учетом изменения свободной энергии протекающих реакций.

Показатели избирательности разложения сульфатов растворами соды  
 $\text{MeSO}_4 \text{ (тв.)} + \text{CO}_3^{2-} \text{ (раствор)} \rightleftharpoons \text{MeCO}_3 \text{ (тв.)} + \text{SO}_4^{2-} \text{ (раствор)}$ 

Твердое вещество		$K_A$	$K_B$	$\varphi$	$\varphi^*$ , кДж/моль
A	B				
ZnSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	8,0·10 <sup>12</sup>	8,9·10 <sup>-1</sup>	9,0·10 <sup>11</sup>	73,93
ZnSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	8,0·10 <sup>12</sup>	2,6·10 <sup>2</sup>	3,08·10 <sup>10</sup>	59,36
ZnSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	8,0·10 <sup>12</sup>	8,1·10 <sup>3</sup>	9,88·10 <sup>8</sup>	51,34
ZnSO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub>	8,0·10 <sup>12</sup>	1,2·10 <sup>5</sup>	6,67·10 <sup>7</sup>	44,65
PbSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	1,2·10 <sup>5</sup>	8,9·10 <sup>-1</sup>	1,35·10 <sup>5</sup>	29,28
CaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	8,1·10 <sup>3</sup>	8,9·10 <sup>-1</sup>	9,10·10 <sup>3</sup>	22,59
PbSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	1,2·10 <sup>5</sup>	2,6·10 <sup>2</sup>	4,62·10 <sup>2</sup>	14,71
SrSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	2,6·10 <sup>2</sup>	8,9·10 <sup>-1</sup>	2,92·10 <sup>2</sup>	14,57
CaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	8,1·10 <sup>3</sup>	2,6·10 <sup>2</sup>	3,12·10 <sup>1</sup>	8,02
PbSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	1,2·10 <sup>5</sup>	8,1·10 <sup>3</sup>	1,48·10 <sup>1</sup>	6,69

Для приведенных сочетаний веществ избирательность действия карбоната натрия характеризуется изменением значений показателей в довольно широких пределах: для первого показателя от  $9 \cdot 10^{14}$  до 1,48, а для второго от 73,99 до 6,69 кДж/моль. По этим данным определяют сочетания сульфатов металлов, для которых раствор карбоната натрия целесообразно применять в качестве избирательного растворителя.

Такие приемы оценки избирательности позволяют получить лишь общее представление о различном действии растворителя на рассматриваемое вещество. Более наглядно результаты конкретных процессов растворения минералов могут быть охарактеризованы сопоставлением извлечений основного элемента каждого минерала в раствор и степени разложения этих минералов. В табл. 4 приведены результаты, полученные В. В. Доливо-Добровольским соответствующей обработкой экспериментальных данных в нескольких исследованиях. В этом случае для оценки избирательности он выбрал два показателя:  $\varphi$  — сумма извлечений первого минерала в раствор, а второго в нерастворимый остаток;  $\omega$  — разность извлечений первого и второго минералов в раствор. Очевидно, что значения  $\varphi$ , близкие к 2, а значения  $\omega$ , близкие к 1, характеризуют область наиболее высокой избирательности растворителей для рассматриваемых сочетаний минералов.

Х. К. Оспанов на основании известных или рассчитанных им значений термодинамических функций проанализировал термодинамические характеристики образования ряда минералов. Обнаружена определенная закономерность в изменении энергии Гиббса  $\Delta G_{298}$ , энтальпии  $\Delta H^0_{298}$ , энергии образования кристаллической решетки и химических свойств минералов. На основании данных, полученных Х. К. Оспановым, сделано заключение, что в пределах однотипных реакций для прогнозирования последовательности растворения в выбранном реагенте минералов, относящихся к данному

Показатели избирательности растворения минералов и соединений

Минерал		Температура, С	$\psi$	$\omega$
Первый	Второй			
<i>Растворитель — трилон Б</i>				
Родохрозит	Пирролизит	90	1,9700	0,9700
Родохрозит	Манганит	90	1,9659	0,9659
Манганит	Пирролизит	90	1,0041	0,0041
<i>Растворитель — уксусная кислота</i>				
Кальцит	Магnezит	20	1,9836	0,9836
Кальцит	Доломит плотный	20	1,9034	0,9034
Кальцит	Доломит рыхлый	20	1,8081	0,8081
Доломит плотный	Магnezит	20	1,0802	0,0802
„ рыхлый	Магnezит	20	1,1755	0,1755
„ „	Доломит плотный	20	1,0953	0,0953

классу, достаточно сопоставить значения  $\Delta G_{298}$  образования вещества. Термодинамические характеристики в первом приближении могут служить для оценки реакционной способности минералов к взаимодействию с реагентами. По ним можно ориентировочно предсказать последовательность перехода минералов и неорганических материалов в раствор при обработке соответствующими реагентами.

Продолжительность операции растворения минералов часто недостаточна для достижения равновесного состояния системы, поэтому фактически избирательность растворения определяется не термодинамическими, а кинетическими факторами. В. В. Доливо-Добровольский установил, что кинетика процесса растворения минерала лучше всего характеризуется приведенным извлечением вещества в раствор  $U_i$ :

$$U_i = K_i \frac{A_i C_0^{\alpha_i}}{\sigma_i}$$

$K_i$  — константа скорости растворения данного вещества в данном растворителе, зависящая от природы вещества и растворителя и от температуры;  $A_i$  — исходная поверхность одного моля твердого вещества;  $C_0$  — исходная молярная концентрация растворителя;  $\sigma_i$  — стехиометрический коэффициент, показывающий, сколько молей растворителя необходимо для растворения одного моля данного твердого вещества;  $\alpha_i$  — порядок химической реакции на границе раздела твердого вещества и жидкой фазы, зависящий от природы твердого вещества и растворителя. За меру или показатель избирательности растворения двух твердых тел принимается

отношение приведенных извлечений. Если его отнести к единице молярной поверхности каждого из растворяющихся веществ ( $A_i$ ), то оно будет служить мерой избирательности действия растворителя на эти вещества, уже безотносительно к степени их дисперсности. Такое отношение является удельным показателем избирательности растворения и выражается формулой

$$\Phi = \frac{K_1}{\frac{K_2}{\sigma_2}} C_0^{a_1 - a_2}$$

Для реакций одного и того же порядка показатель избирательности не зависит от концентрации растворителя.

Сопоставление результатов по определению удельного показателя избирательности в азотной кислоте трех пар сульфидов расчетным и экспериментальным путем указывает на целесообразность применения такого способа оценки эффективности избирательных растворителей (табл. 5).

Таким образом, показатель избирательности растворения может быть рассчитан по результатам эксперимента и независимо вычислен из соотношения между константами скорости растворения каждого из минералов, величин их поверхности и исходной концентрации растворителя.

Этот метод оценки избирательности растворения минералов был детально изучен Х. К. Оспановым и проверен им на большом количестве минералов. Установлено, что в некоторых случаях принимаемый показатель может изменяться в 100—200 и даже 9000 раз при растворении минералов.

Расположив изучаемые минералы в ряд по изменению значений констант скорости растворения или удельной скорости растворения, получаем ряд химической активности. Последовательность минералов в рядах в основном не зависит от природы растворителей (комплексобразующие реагенты и окислители).

Экспериментально доказано, что закономерности, установленные на примере растворения минералов одного месторождения, полностью сохраняются и при изучении кинетики взаимодействия

Таблица 5

Показатели избирательности растворения сульфидов

Минерал	$\Phi_{\text{расч}}$	$\Phi_{\text{эксп}}$	Относительная погрешность, %
Пирит + сфалерит	3,20	3,16	-1,3
Сфалерит + халькопирит	25,7	26,4	+2,7
Пирит + халькопирит	82,2	86,6	+0,5

с растворителями тех же минералов другого месторождения, несмотря на различие в качестве и количестве содержащихся примесей. Выбранное направление в изучении взаимодействия растворителей с минералами позволило в ряде случаев найти оптимальные условия и разработать способы последовательного избирательного растворения 40 минералов.

В теоретических исследованиях Н. А. Филипповой сделана попытка выбора избирательных растворителей на основании результатов предварительных расчетов с использованием значений произведения растворимости (ПР) минералов, констант равновесия, нестойкости, окислительно-восстановительного потенциала системы [45].

Если, например, производится растворение катиона минерала, то выбор реагента-растворителя будет определяться отношением значений произведений растворимости минерала и вновь образуемой труднорастворимой соли МА

$$[K^{2+}] = [M^{2+}] \frac{ПР_M}{ПР_{МА}}$$

Катион минерала будет переходить в раствор тем полнее, чем больше отношение ПР минерала и соли и чем больше концентрация иона металла, входящего в состав осадка вновь образовавшегося труднорастворимого соединения.

Следовательно, чем менее растворим минерал, тем труднее найти подходящий реагент для его растворения. Область применения такого типа реакций невелика, так как большинство минералов — весьма малорастворимые соединения.

Для сравнения рассмотрим два примера. Растворение цинка смитсонита ( $ZnCO_3$ ) в растворе сульфата меди возможно только при значительной концентрации меди, так как отношение ПР минерала и соли не очень велико:

$$[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] \frac{ПР_{ZnCO_3}}{ПР_{CuCO_3}} = [Cu^{2+}] 0,4.$$

Реакция растворения аниона сульфата свинца, наоборот, идет с большой скоростью и полностью, так как в этом случае отношение ПР минерала и соли очень велико:

$$[SO_4^{2-}] = [CO_3^{2-}] \frac{ПР_{PbSO_4}}{ПР_{PbCO_3}} = [CO_3^{2-}] \cdot 1,5 \cdot 10^5.$$

Ускорение реакции растворения минерала можно также осуществить, связывая анион или катион минерала в растворимый комплекс. Выбранный комплекс должен быть настолько прочным, чтобы в результате его диссоциации концентрация интересующего нас иона в растворе была меньше, чем концентрация этого иона, обусловленная растворимостью минерала в воде. В результате изучения равновесия протекающих реакций диссоциации минерала в насыщенном растворе и образования комплекса установлено, что

Данные о взаимодействии хлористого натрия и комплексона III  
со свинцовыми минералами

Минерал	ПР	$K_{\text{равн}}$	
		Хлорид натрия	Комплексон III
Англезит $\text{PbSO}_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{10}$
Церуссит $\text{PbCO}_3$	$7,5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$7,5 \cdot 10^4$
Вульфенит $\text{PbMoO}_4$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{12}$
Крокоит $\text{PbCrO}_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^4$
Галенит $\text{PbS}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$	$2 \cdot 10^{-25}$	$2,5 \cdot 10^9$

скорость и полнота растворения минерала будут тем больше, чем прочнее образующийся комплекс. Выбор избирательного растворителя должен быть сделан на основании сравнения константы нестойкости комплекса и ПР<sub>м</sub>.

Эти выводы подтверждаются данными, приведенными в табл. 6. Сопоставление рассчитанных констант равновесия и нестойкости при взаимодействии хлорида натрия со свинцовыми минералами убеждает в том, что этот реагент может быть использован для избирательного растворения англезита. Растворение других минералов (кроме галенита) может быть осуществлено в случае применения комплексона III, образующего более прочные комплексы свинца ( $K_{\text{нест}} = 10^{-18}$ ), чем хлорид натрия ( $K_{\text{нест}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$ ).

Аналогичные расчеты в случае применения в качестве растворителя кислот показали, что полнота и скорость растворения минерала в кислоте будут больше в том случае, когда минерал является солью слабой кислоты. Например, константа равновесия растворения церуссита во много раз больше константы равновесия крокоита:

$$\frac{\text{ПР}_{\text{PbCO}_3}}{K_1 K_2} = \frac{7,5 \cdot 10^{-14}}{(4,5 \cdot 10^{-7}) \cdot (4,8 \cdot 10^{-11})} \approx 3,5 \cdot 10^9,$$

$$\frac{\text{ПР}_{\text{PbCrO}_4}}{K_1 K_2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-14}}{(1,1 \cdot 10^{-1}) \cdot (3,2 \cdot 10^{-7})} \approx 5 \cdot 10^{-7}.$$

Следовательно, в кислом растворителе церуссит может быть отделен от крокоита. Этот вывод подтвержден экспериментально. Церуссит переходит полностью в уксуснокислый раствор ацетата аммония, имеющего рН равный 6,2, а крокоит — только в солянокислый раствор хлорида натрия, рН которого равен 1,2.

Использование рекомендаций В. В. Доливо-Добровольского, Н. А. Филипповой и Х. К. Оспанова может оказаться полезным в

крупных методических работах или в углубленных химических исследованиях. Введение теоретического обоснования в проводимую экспериментальную часть, применение математического планирования опытов при разработке методик химического фазового анализа открывает возможность сокращения экспериментальной части и повышает вероятность успешного решения наиболее сложных задач избирательного растворения минералов. Однако более широкое применение таких методов прогнозирования избирательного растворения возможно, если одновременно с накоплением данных, необходимых для проведения соответствующих расчетов (параметры термодинамических величин, значения ПР, констант растворения минералов), будет производиться систематизация их.

### Принципы применения химического фазового анализа руд

Химический фазовый анализ является исключительно ценным дополнением к минералогическому. Он имеет перед последним значительные преимущества в количественной оценке содержания минералов. Во многих случаях точность определения их содержания химическим фазовым анализом приближается к точности аналитического определения основного элемента минерала. Особенно незаменим этот анализ при контроле малых содержаний минералов — десятые доли процента и меньше, — так как величина исходной навески может составлять 10—20 г.

Продолжительность рядового средней сложности химического фазового анализа от одного до трех дней, а в лабораториях обогатительных фабрик экспрессный фазовый анализ проб близкого состава выполняется в течение одной смены. При этом один химик одновременно может выполнять 10—15 рядовых анализов. Все это делает этот анализ весьма ценным для контроля процесса обогащения руд и особенно при разработке нового технологического процесса.

Однако наряду с крупными достоинствами этот анализ имеет свои недостатки и трудности. Приступая к изучению состава руд новых месторождений, предварительно необходимо ознакомиться с опытом химических исследований вещественного состава данного вида минерального сырья и с методическими работами в этой области.

Каждая методика разрабатывается на чистых минералах по отдельности, а проверяется на синтетических смесях минералов. Однако даже при работе по методикам анализа, успешно прошедшим такие испытания и имеющим длительный срок практического применения на определенных рудах, возникают ошибки, иногда значительные.

На возможность ошибок в химическом фазовом анализе указывают плохая воспроизводимость его результатов, плохая со-

гласуемость их с результатами минералогического или другого физического метода или с результатами исследований обогатимости изучаемой пробы.

Каждый химический фазовый анализ включает две главные части: 1) обработка исходного материала избирательным растворителем с отделением раствора от нерастворимого остатка; 2) определение в растворе содержания изучаемого элемента. Практика его применения показывает, что основным возможным источником ошибок является первая часть анализа. Один и тот же минерал в рудах различных месторождений и даже различных участков одного месторождения может различаться по химическому составу или кристаллической структуре. Незначительные примеси, особенно при изоморфном вхождении их в кристаллическую решетку минерала, иногда могут существенно изменить его химические свойства.

В практике химического фазового анализа обнаружены и другие факторы, отрицательно действующие на избирательное растворение минералов. Некоторые из них указаны в опубликованной литературе [8, 9, 19, 40, 41, 45, 47].

Различия условий образования минерала, крупности его включений в минеральных составляющих руды, степени гидратации минерала, образование адсорбционных соединений, пассивация зерен рудных минералов пленками инертных веществ и т. п. — все это может сказаться на взаимодействии растворителя с минералом.

Так, весьма инертные сульфиды как халькопирит, пентландит при измельчении их до крупности менее 10—20 мкм могут растворяться до 5—10%. В процессе избирательного растворения минералов основной его элемент может быть осажден частично или полностью в результате вторичных реакций. Примером этого могут служить осаждение сульфидов меди, висмута в нейтральных или слабо кислых растворах в присутствии пирротина, сфалерита. Переходящий в раствор сульфат меди при обработке пробы дистиллированной водой может вступать в реакцию с оксидами цинка, кальция с образованием малорастворимой основной соли меди. При наличии в пробе металлического железа происходит осаждение металлической меди [19].

Важным источником погрешностей может быть недостаточная избирательность растворителя. Характерным для практики избирательного растворения будет перевод в раствор не менее 95% основного минерала и не более 5% каждого из сопутствующих.

Если все минералы, содержащие определяемый элемент, находятся в анализируемой пробе примерно в равных количествах, то такая погрешность является вполне приемлемой для современных методов фазового анализа. Однако при наличии в пробе хотя бы одного сопутствующего минерала в значительно большем количестве, чем определяемый, соответственно возрастет допускаемая погрешность. В этом случае единственным путем повышения вос-

производимости анализа будет введение поправочных коэффициентов или контроль перешедшей части основного элемента из сопутствующего минерала, как будет показано в главе 2 на примере определения оксида алюминия в присутствии каолинита.

Основными объектами всех исследований по изучению взаимодействия реагентов с минералами были рудные минералы, поэтому неучтенное поведение в процессе растворения минеральных составляющих породы также может быть источником погрешностей анализа.

Все это свидетельствует о том, что, приступая к исследованию руд нового месторождения или нового участка известного месторождения, следует прежде всего на основании минералогического, рентгеновского и спектрального анализов составить качественную или полуколичественную характеристику минерального состава представительной пробы руды.

Вполне возможно, что в результате такого контроля возникнет необходимость тщательной проверки или уточнения, корректировки общепринятой методики, а иногда даже и разработки новой. Такая предварительная работа потребует дополнительной затраты времени, зато в конечном итоге будут получены более надежные, достаточно точные данные о составе руды, что будет способствовать выбору правильного направления в разработке схем обогащения.

В подтверждение целесообразности такого подхода к фазовому анализу необходимо отметить, что многие своевременно обнаруженные нарушения избирательного растворения минералов можно устранить. Так, определение сульфатной меди в присутствии сульфата цинка было осуществлено с достаточной точностью в результате применения в качестве растворителя медного минерала ксантогената или азрофлота [45]. Осаждение сульфида висмута в присутствии пирротина устраняется введением в кислый раствор сульфата меди, образующего на зернах пирротина пленки сульфида меди [19].

Исключительно важное практическое значение приобрело установленное впервые Н. А. Филипповой и Л. Г. Самохваловой электрохимическое растворение галенита в присутствии пирита при определении окисленных соединений свинца в колчеданных полиметаллических рудах. Предложенные ими ингибиторы позволили полностью устранить это вредное явление [45]. Позднее Х. К. Оспановым было подтверждено то же явление при определении окисленных соединений меди в сульфидных рудах [26]. Он установил, что с увеличением концентрации реагентов и времени перемешивания эффект гальванического действия уменьшается, а с увеличением температуры, наоборот, увеличивается. В ряду минералов  $Cu_2S$ ,  $Cu_5FeS_4$ ,  $Cu_2S \cdot CuS_2$ ,  $CuFeS_2$  при образовании гальванических пар с пиритом наблюдается уменьшение электрохимического эффекта слева направо. При переходе от слабого комплексобразующего реагента к сильному в ряду  $HAc < HCl < NH_3 < Thi + HCl < Up + NH_3$  влияние пирита резко падает, т. е. эффект галь-

ванического действия уменьшается. Отсюда следует, что при помощи таких комплексобразующих реагентов, как тиомочевина (Thi) и унитиол (Un), можно уменьшить электрохимическое растворение «менее положительного» сульфида в присутствии «более положительного».

Повышение воспроизводимости результатов избирательного растворения в ряде случаев может быть достигнуто введением в расчеты поправочных коэффициентов, рассчитанных на основе данных о растворении в принятых условиях сопутствующих минералов, содержащих тот же элемент, что и определяемый минерал. Такие коэффициенты применялись при расчетах содержаний элементов в минералах алюминиевых руд, оловосодержащих пылей, железных и титановых руд и некоторых других полезных ископаемых [41, 45]. В работе Б. С. Христофорова дана оценка повышению точности химического фазового анализа в случае применения поправочных коэффициентов на примере свинцово-цинковых руд [47].

В главе 2 в разделе «Бокситы сложного состава» этот вопрос рассмотрен на конкретном экспериментальном материале. Однако к такому варианту химического фазового анализа следует прибегать лишь в тех случаях, когда не удастся удовлетворительно решить задачу нахождения избирательно действующих растворителей на данный минерал. Объясняется это тем, что здесь могут быть свои ошибки. Обычно поправочные коэффициенты определяются на основании изучения в достаточном объеме растворения соответствующих мономинеральных фракций, но при исследовании руд и продуктов их обогащения могут оказать влияние такие факторы процесса растворения, которые не могли быть учтены при работе с чистыми минералами. Особенно существенную роль играют удельная поверхность зерен минералов и ее состояние, так как они в значительной степени определяют скорость растворения минералов.

Во второй части фазового анализа — аналитическом определении элемента данной фазы в полученном растворе — погрешности должны быть порядка обычных погрешностей аналитического определения изучаемого элемента при данной его концентрации. Но могут быть и специфические трудности в определении малых количеств элементов в концентрированных растворах солей или органических соединений. Вследствие этого возникает необходимость предварительного выделения анализируемого элемента. Применение полярографии при определении малых количеств элементов позволяет значительно сократить продолжительность анализа, если раствор селективного растворителя может служить индифферентным электролитом для полярографического определения элемента без предварительного выделения. Опыт Гинцветмета убеждает в эффективности применения для анализа растворов, получаемых при селективном растворении атомно-сорбционного анализа (определение меди, цинка, свинца). В этом случае ведется ана-

лиз фильтрата, что значительно сокращает продолжительность анализа.

Резюмируя изложенный материал о современном состоянии химического фазового анализа, следует отметить, что в этой области науки проведена большая творческая работа, принесящая приоритет СССР.

В заключение следует остановиться на тех химических исследованиях, которые не удается завершить разработкой методики химического фазового анализа. Исследователь должен выяснить, не входит ли определяемый элемент в состав минерала в виде изоморфной примеси. Такие сведения позволяют определить максимальную чистоту получаемых концентратов, возможность концентрации и извлечения данного элемента в продукте обогащения.

Во многих случаях ответ на поставленный вопрос может быть дан в результате проведения стадийного растворения некоторых минералов и соответствующего аналитического контроля перехода в раствор определенных элементов. Одним из первых примеров успешного применения такого направления в химических исследованиях было установленное К. Ф. Белоголовым и В. В. Довливо-Добровольским вхождение железа в виде изоморфной примеси в сфалерит [22]. Это позволило прекратить бесполезные поиски способа получения полностью обезжелезненных цинковых концентратов из некоторых руд.

Определение изоморфного железа проводится следующим образом. Навеска цинкового концентрата или чистого сфалерита неоднократно обрабатывается горячим раствором 1 М серной кислоты в токе  $\text{CO}_2$  для отгонки выделяющегося при этом сероводорода. Раствор декантируется, к остатку снова добавляется серная кислота, и обработка повторяется до тех пор, пока не прекратится выделение сероводорода. В каждом декантируемом растворе определяется содержание цинка и железа, а в растворах из поглощительных склянок, где улавливается сероводород, — количество выделившейся серы.

Обработку пробы серной кислотой повторяют до тех пор, пока отношение количества цинка к количеству железа в растворе не сделается постоянным в двух последовательных обработках. Необходимое количество обработок изменяется от 8 до 16. Достижение постоянного отношения цинка к железу означает, что весь свободный пирротин, обычно сопутствующий сфалериту и являющийся на первом этапе растворения основным источником поступления железа, растворился. С этого момента поступающее в раствор железо представляет изоморфное железо, входящее в состав сфалерита.

Результаты определения цинка, железа и серы в последних обработках используются для расчетов содержания изоморфного железа. Весь цинк связывают с серой в виде  $\text{ZnS}$ , а оставшуюся серу пересчитывают на железо, представленное в сфалерите в виде  $\text{FeS}$ . В случае избытка железа его относят на сопутствующие ок-

сиды железа, которые в принятых условиях растворяются очень медленно.

Следовательно, содержание изоморфного железа равно

$$\frac{C_{\text{Fe}}}{C_{\text{ZnS}} + C_{\text{FeS}}} 100\%,$$

где  $C_{\text{Fe}}$  — железо, связанное с избыточной серой.

Аналогичными исследователями Н. Н. Масленицкого и Е. Т. Леонченковой установлено содержание никеля в пирротине [40], а Н. И. Солнцевым — изоморфного молибдена в шеелите [39, 45].

Еще большие трудности возникают при установлении присутствия рассеянных элементов в бокситах, нефелинах, фосфатах, карбонатах, серных рудах. В некоторых разновидностях этого минерального сырья установлено присутствие таллия, галлия, стронция, селена, теллура, ванадия, молибдена, урана и др. Ввиду очень малых содержаний этих элементов в вышеуказанных полезных ископаемых наиболее надежным методом исследования является графическое выяснение корреляции редкого элемента с минералом-носителем на основании полученных результатов элементного и фазового анализов.

В качестве наиболее характерного примера следует привести исследования по выяснению взаимосвязи таллия с минеральными компонентами талльсодержащей руды, выполненные Н. А. Филипповой [45]. Предварительно было установлено, что в выделенном флотацией коллективном сульфидном концентрате таллий приурочен к сульфидам. Затем на основании различия в физико-химических свойствах концентрат был разделен на 7 фракций, различающихся по содержанию в них пирита, халькопирита, сфалерита. Рассмотрение рис. 3 убеждает в том, что таллий ассоциирует с пиритом, т. е. последний является носителем таллия.

Этот же метод исследования был успешно применен Н. Н. Масленицким и П. И. Хомылевым (Механобр) при изучении кобальтоносности силикатных и карбонатных пород [19].

Представляют значительный теоретический и практический интерес исследования В. В. Доливо-Добровольского взаимодействия халькопирита со слабыми растворами сернистой кислоты, установившие возможность определить свободную поверхность халькопирита в рудах и продуктах обогащения [39].

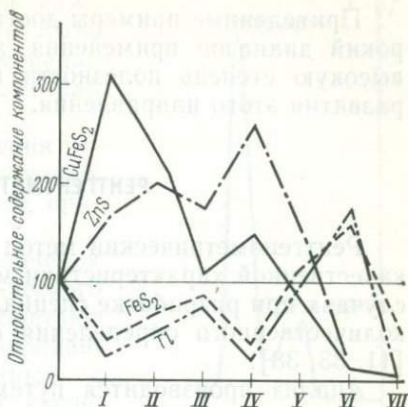


Рис. 3. График корреляционной зависимости извлечения таллия, сфалерита, халькопирита и пирита в продукты обогащения.

I, II — медные концентраты; III — хвосты медной флотации; IV — цинковый концентрат; V — цинковые промпродукты; VI — пиритный концентрат; VII — хвосты цинковой флотации

Приведенные примеры достаточно убедительно показывают широкий диапазон применения химических методов исследований, высокую степень полезности их и перспективность дальнейшего развития этого направления.

## РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Рентгенометрический метод применяется главным образом для качественной характеристики минерального сырья, но в некоторых случаях при разработке специальных методик он дает возможность количественного определения содержания некоторых минералов [11, 33, 38].

Анализ производится путем съемки рентгенограмм порошков исследуемого материала по методу Дебая. Рентгенограммы могут быть получены фотоспособом на пленке или при помощи счетчиков Гейгера (или сцинтилляционного) в виде дифрактометрических кривых на диаграммной ленте. По рентгенограммам рассчитывают межплоскостные расстояния и соответствующие им интенсивности. Расшифровка минерального состава ведется сравнением полученных данных с данными эталонных рентгенограмм минералов.

На рис. 4 показан участок дифрактометрической кривой, полученной при изучении состава продукта обогащения карбонатной руды. На этом участке выделяются три максимума кривой, что свидетельствует о присутствии в руде трех карбонатов разного состава.

Дифрактометрический способ позволяет повысить точность определения и сократить время проведения одного анализа с 10 ч до 10 мин, а также получить при помощи рентгенограмм более наглядные и полные сведения. В СССР применяются дифрактометры УРС-50, УРС-50н, Дрон-1 и 2, а также «Норелко» (США), «Гейлерфикс» (Япония).

При дифрактометрическом способе анализа химический состав исследуемого материала не влияет на продолжительность анализа. Для анализа достаточно навеска 30—50 мг. Можно анализировать навеску 30—50 мг и даже десятые доли миллиграмма методом резинового шарика с получением рентгенограмм на пленке. Хорошее качество рентгенограммы возможно, если анализируемый материал измельчен до крупности частиц менее 10 мкм.

Рентгенометрический метод оказался весьма ценным в диагностике сильножелезненных минералов, некоторых коллоидных соединений, изоморфных примесей, при определении структурных разновидностей ряда минералов. В том случае, когда изоморфное замещение одного компонента другим сказывается на параметрах кристаллической решетки, рентгенометрический метод позволяет установить состав промежуточных членов. Иногда при разработке специальных методик рентгеновский анализ применяют для количественной оценки содержания минералов, так как по интенсивности характера пиков можно судить о содержании данной фазы

в исследуемом образце. Однако для каждой минеральной ассоциации должна быть разработана своя методика. Применение рентгеновского дифрактометра облегчило разработку таких методов.

Рентгенометрический метод изучения используют также при высокотемпературных процессах. Для нагревания образцов применяют приставки.

В последние годы в целях увеличения производительности рентгенометрического анализа все большее значение приобретают методики анализа на автоматизированных дифрактометрах, состыкованных с ЭВМ-М 6000 с прямым получением сведений о составе пробы.

Фирма «Фрич» (ФРГ) выпускает сканирующий рентгеновский седиментограф «Анализетта 22», основанный на пропорциональном поглощении зернами минералов рентгеновских лучей. На приборе определяют зерна от 1 до 500 мкм. Источником излучения служит  $^{147}\text{Pm}$ .

Рентгенометрический анализ имеет ряд достоинств по сравнению с другими методами анализа минерального сырья:

1) прямой, наглядный, однозначный метод диагностики минеральных фаз; единственно возможный метод качественной расфигуровки тонкодисперсных смесей минералов, полиморфных модификаций, изоморфных замещений, ожелезненных и обохренных образований в окисленных, марганцевых, алюминиевых рудах;

2) количественным анализом удается в некоторых случаях определять вещественный состав руд с точностью от 3 до 10 % при чувствительности метода 2—5 %. Время определения 3—7 компонентов 30—60 мин;

3) при съемке рентгенограмм получается информация не только от поверхности препарата, но и с глубины до 0,5 мм;

4) для анализа достаточно небольшого количества вещества — от 300 до долей миллиграмма. Анализируемое вещество не уничтожается и может быть использовано для дальнейшего изучения;

5) наличие большого числа эталонных рентгенометрических данных для минералов (порядка 2000) и различных химических соединений (около 24 000) позволяет широко использовать этот метод для диагностических целей.

Благодаря своим широким возможностям рентгенометрический анализ успешно применяется при решении некоторых специальных вопросов. Так, можно установить преимущественную кристалло-

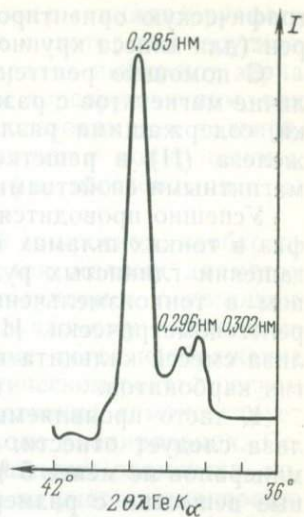


Рис. 4. Дифрактометрическая кривая рентгенометрического анализа продукта обогащения карбонатной руды.

$I$  — интенсивность максимума;  $2\theta, \text{FeK}\alpha$  — углы отблеска отраженных рентгеновских лучей (рентгеновская трубка с железным анодом)

графическую ориентировку поверхности раскола минеральных зерен (для класса крупности не менее 0,1 мм).

С помощью рентгенометрического анализа устанавливают наличие магнетитов с разными параметрами кристаллической решетки, содержащими различные изоморфные примеси при дефиците железа (II) в решетке минералов и обладающими различными магнитными свойствами.

Успешно проводится диагностика преобладающих минеральных фаз в тонких шламах и отвальных хвостах, получаемых при обогащении глинистых руд. Трудноразличимые фазы под микроскопом в тонкоизмельченных минералах надежно устанавливаются рентгенометрически. Имеется возможность количественного анализа смесей кальцита и доломита, кальцита и родохрозита и других карбонатов.

К часто проявляемым недостаткам рентгенометрического анализа следует отнести: 1) низкую чувствительность — для многих минералов не менее 5 %; 2) невозможность анализировать аморфные вещества с размерами кристаллитов менее 0,01 мкм; плохо раскристаллизованные минералы отчетливо обнаруживаются лишь при содержаниях их в образце не менее 20—25 %; 3) невозможность определить форму выделения и наличие сростков.

### МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) представляет собой локальный анализ, использующий для определения элементов в минералах первичный спектр испускания образца [7, 15]. Приборы для РСМА носят название электронно-зондовых микроанализаторов или электронных зондов. В микроанализаторе имеются электронно-оптическая система, направляющая узкий пучок ускоренных электронов на поверхность образца (электронный зонд) для создания изображения образца, и рентгеновские спектрометры. Вещество образца, взаимодействуя с электронами зонда, генерирует рентгеновское излучение, которое анализируется спектрометрами.

Микроанализаторы типа MAP-2 (СССР), MS-46, Камебакс (фирма «Камека», Франция), IXA-3A и IXA-5 (фирма «Джеол», Япония), SEM-2 (фирма «Кембридж инструментс», Великобритания) и другие дают возможность определить элементы с атомными номерами от 11 до 92. Разработанные приставки и регистрирующие устройства позволяют определять несколько элементов по автоматической программе, что существенно расширяет область применения этого анализа. В комплект современных микроанализаторов входит ЭВМ, служащая для управления работой прибора и ускоренной обработки результатов анализа.

При изучении руд и продуктов обогащения с помощью РСМА можно определять состав отдельных зерен минералов и его колебания в пределах образца, выяснять распределение элементов в

отдельных зернах, сростаниях и т. д. Размеры анализируемого участка определяются диаметром зонда и некоторыми другими факторами. Практически при анализе минералов выбирают зерна размером не менее 5 мкм. Анализ является неразрушающим, так как образец сохраняется и может быть использован для дальнейших исследований. Препараты для исследования полированные, в том числе прозрачно-полированные шлифы, изготовленные из кускового или измельченного материала.

В микроанализаторе имеется оптический микроскоп, необходимый для выбора участка образца. Благодаря малому диаметру зонда, изображение изучаемого участка, получаемое с помощью анализатора, аналогично изображению, получаемому с помощью растрового электронного микроскопа. Кроме того, изображение образца может быть получено в характеристическом рентгеновском излучении. В этом случае снимок непосредственно демонстрирует распределение наблюдаемого элемента в зоне сканирования. Серия снимков, полученных в излучении нескольких элементов, позволяет оценить взаимосвязь этих элементов на участке сканирования (порядка  $100 \times 100$  мкм). Если перемещать образец, а спектрометр настроить на линию какого-либо элемента, то интенсивность излучения, записанная электронным потенциометром синхронно с движением образца (концентрационная кривая), демонстрирует изменение концентрации элемента вдоль направления движения. Этот режим работы дает информацию о распределении и взаимосвязи элементов в образце (при одновременной записи или наложении нескольких концентрационных кривых).

Предел обнаружения РСМА зависит от свойств образца и условий анализа. В благоприятных случаях предел обнаружения по концентрации составляет величину порядка 0,01 %, что с учетом анализируемого объема соответствует абсолютному пределу обнаружения  $10^{-14}$ — $10^{-15}$  г. Дисперсия для серии параллельных изменений определяется статистикой счета импульсов и некоторыми инструментальными погрешностями. При незначительных инструментальных погрешностях дисперсия близка к среднему числу импульсов, регистрируемому за интервал времени. Обнаружение малых концентраций элементов в образце связано с надежной регистрацией слабого сигнала над фоном. Предел обнаружения и необходимое для установления данной малой концентрации время счета определяются отношением интенсивностей полезного сигнала и фона, а также интенсивностью сигнала эталона и зависят от состава образца и условий проведения анализа.

Воспроизводимость анализа зависит от ряда причин, в том числе от подготовки образца, качества эталонов, условий проведения анализа и способа обработки результатов наблюдений.

Для получения удовлетворительных результатов образец должен иметь плоскую, хорошо отполированную поверхность, а также обладать хорошей электропроводностью. Для ее создания на образец наносят специальные проводящие покрытия в виде тонких пленок металла или углерода. Как правило, образцы монтируют

в специальной кассете, позволяющей фиксировать их расположение в приборе. Крепление образцов в кассете осуществляется с помощью сплава Вуда, эпоксидной смолы или другим способом, что позволяет изучать образцы малых размеров и произвольной формы. Для микрозонда MS-46 (фирма «Камека») максимальные размеры образца составляют в этом случае  $18 \times 18 \times 7$  мм. Применение стандартных кассет благоприятствует улучшению точности анализа за счет уменьшения погрешностей, связанных с установкой образца.

При количественном анализе интенсивность характеристического излучения элементов образца сравнивается с интенсивностью характеристического излучения тех же элементов в эталонах. Эталонами служат однородные образцы чистых металлов, сплавов, полупроводников и других синтетических и природных материалов с точно определенным составом. В большинстве случаев не соблюдается строгая пропорциональность между интенсивностью излучения и концентрацией элементов в образце. Обработка экспериментальных результатов с целью определения состава образца, т. е. массовых и атомных концентраций составляющих его элементов, в общем случае сложна и обычно производится с помощью ЭВМ по специально составленным программам. Существуют также различные упрощенные методы, использующие подбор близких по составу эталонов, учет коэффициентов влияния элементов и т. д. Упрощенные методы эффективны при изучении систем с ограниченным и постоянным элементным составом, например при изучении какой-либо одной группы минералов или минерального ряда.

Большое практическое значение РСМА объясняется возможностью проведения анализа из малой навески материала без его разрушения на участках площадью несколько квадратных микрометров, глубиной около 1 мкм и высокой разрешающей способностью. К недостаткам РСМА следует отнести малую воспроизводимость результатов, которая обычно ниже воспроизводимости результатов рядового химического анализа. Следует также иметь в виду высокую стоимость и сложность приборов, крупные габариты их.

## ТЕРМИЧЕСКИЙ МЕТОД

Термический анализ основан на физико-химических изменениях вещества, происходящих при его нагревании или охлаждении и зависящих от состава и структуры вещества. Он заключается в равномерном нагреве исследуемого образца от 20 до 1000 °С с одновременной записью кривой нагревания в координатах температура — время (кривая ТА) или разность температур анализируемого вещества и эталона — время (кривая ДТА). Запись дифференциальной кривой осуществляется при одновременном нагревании двух навесок в печах с разницей температуры их не более

5 °С. Дифференциально-термический анализ — основной метод термического исследования полезных ископаемых [23].

Каждому тепловому изменению вещества соответствует эндотермический (—) или экзотермический (+) эффект. Кривая нагревания любого термоактивного вещества представляет собой совокупность различных термических эффектов или пиков (эндотермических или экзотермических). Температуры термических превращений являются величинами, характерными для каждого вещества. На основании температурных интервалов максимальной интенсивности их термических эффектов можно установить состав вещества, фазовые превращения его, плавление, кипение, протекающие химические реакции (окисление, восстановление, дегидратация, диссоциация и др.). Время и интенсивность термических эффектов могут оказаться существенными диагностическими признаками минералов. Если вещество в применяемом интервале температур не претерпевает изменений, кривая получается «гладкой» — без максимумов и минимумов, характерной для термонертных веществ.

Каждое термоактивное вещество имеет свою индивидуальную термическую характеристику, выраженную кривой ДТА, что позволяет широко использовать термограммы для диагностики минералов. Расшифровка кривых производится по атласу термограмм чистых минералов или по сводным таблицам. В качестве примера на рис. 5 показаны кривые дифференциально-термического анализа нескольких проб бокситов.

Диагностировать с большой точностью можно лишь те минералы или группы их, интервалы термической диссоциации которых резко различаются. Наибольшую ценность термический анализ представляет для исследования скрытокристаллических и тонкодисперсных образований (бокситов, глин, гидроксидов железа, хлоритов, слюд), минералов зон окисления (сульфатов, фосфатов, арсенатов, карбонатов).

При исследовании руд часто применяют скоростной дифференциально-термический анализ, при котором навеску анализируемого вещества уменьшают до 0,02—0,1 г. Продолжительность анализа 1—2 ч. Ускоренный ДТА ведется на установках ТП-1, ТУ-1,

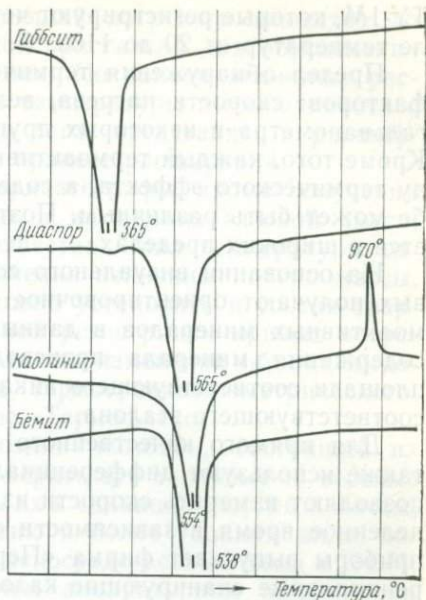


Рис. 5. Термограмма алюминиевых минералов

ТУ-1М, которые регистрируют четкие тепловые эффекты в интервале температур от 20 до 1100 °С.

Предел обнаружения термического метода зависит от многих факторов: скорости нагрева, величины навески, чувствительности гальванометра и некоторых других, трудно учитываемых величин. Кроме того, каждый термоактивный минерал имеет свою амплитуду термического эффекта, а содержание его в анализируемой пробе может быть различным. Поэтому предел обнаружения изменяется в широких пределах.

На основании визуального сопоставления площади пиков кривых получают ориентировочное представление о содержании термоактивных минералов в данных пробах. Количественная оценка содержания минерала производится планиметром — измерением площади соответствующего пика и сопоставлением ее с площадью соответствующего эталона.

Для прямого качественного и количественного ДТА вещества также используют дифференциальные термокалориметры, которые позволяют измерить скорости изменения теплоты реакции за определенное время в зависимости от температуры и времени. Такие приборы выпускает фирма «Перкин — Эльмер» (США) — дифференциальные сканирующие калориметры ДС-2 и ДС-1В. Эти приборы позволяют работать по двум программам.

Наряду с дифференциально-термическим анализом применяют термомассовый, термогравиметрический анализы (ТГА). Они основаны на определении массы вещества при его нагревании. Результаты взвешиваний анализируемой пробы графически обобщают в виде кривой изменения массы навески. Потери массы пробы при нагревании обычно определяют с помощью торсионных весов по суммарной потере за счет дегидратации и разложения. Запись интегральной кривой при комплексных процессах, идущих в несколько стадий, производят дифференциально (ДТГ).

На анализаторе УТА-1, работающем по этому принципу, можно записать простую и дифференциальную кривые нагревания, а также сопряженную с ними интегральную кривую потерь массы в диапазоне от 20 до 1100 °С для навесок 0,05—1 г.

В СССР создана автоматическая термогравиметрическая установка с цифровой регистрацией результатов, которая значительно сокращает время анализа. Перевод данных диаграмм в цифровые отсчеты производится аналого-цифровым конвертером, где цифра записывается на бумажной ленте и обрабатывается на ЭВМ.

Широкое распространение получили дериватографы ОД-102 и ОД-103 (Венгрия) фирмы «МОМ», В-60 и В-70 фирмы «Сетарам» (Франция), анализаторы фирмы «Меттлер» (Швейцария), «Термофлекс» фирмы «Ригаку» (Япония) и ряд приборов фирмы «Перкин—Эльмер» (США). На этих приборах из одной навески и на одной термограмме можно получить автоматически температурные и дифференциальные кривые нагревания и потерь массы. Такое положение кривых дает возможность обнаружить очень слабые изменения в изучаемом веществе при нагревании.

Дериватограф ОД-103, позволяющий нагревать вещество до 1500 °С, оснащен dilatометрической приставкой для определения коэффициента объемного расширения. По записи величины расширения образца в зависимости от температуры в совокупности с четырьмя перечисленными кривыми легче представить и расшифровать процессы, сопровождающие процесс расширения.

Французский и швейцарский дериватографы, кроме получения перечисленных кривых, рассчитаны и на анализ газовой смеси, выделяющейся при разложении вещества. Зная температуры отдельных стадий разложения и значения величины потерь массы, соответствующие этим стадиям, можно установить и состав твердых фаз. Такой метод одновременной регистрации кривых нагревания и потерь массы твердого, а также изменения объема выделившегося газа получил название термогравиметрического. Он осуществлен в японском приборе «Термофлекс».

Фирмой «Перкин—Эльмер» создан комбайн, состоящий из TCS-1 и DSC-1B, позволяющий измерить все тепловые и весовые преобразования вещества, выразить их в единицах энергии и массы, представить полученную информацию в более удобном виде, повысить ее точность и осуществить непосредственный ввод в ЭВМ.

Термический анализ в различном аппаратурном оформлении широко применяется как вспомогательный метод исследования. Его достоинствами являются: 1) установление вещественного состава рентгеноинертных минералов и тонкодисперсных или коллоидных образований, сажистых, охристых разновидностей, труднодиагностируемых под микроскопом; 2) быстрота и наглядность; 3) навески исходного материала могут быть от 5 до 20 мг; 4) возможность проведения большого количества определений на простых, дешевых приборах; 5) подготовленность метода и его аппаратурного оформления к проведению комплексных детальных термических исследований.

К недостаткам термического анализа следует отнести: 1) ограниченность его применения: значительное количество минералов термоинертно; 2) основное назначение — качественная характеристика исходного материала (количественный анализ связан с применением дорогостоящей крупногабаритной аппаратуры); 3) несовершенство структуры, дисперсность вещества понижают температуру диссоциации многих минералов; наличие изоморфных примесей может вызвать изменение температуры начала или окончания реакции и т. д.; 4) регистрация тепловых изменений самопищущими приборами обычно запаздывает, иногда разница достигает 100 °С. Более точные данные о дегидратации минералов получаются при использовании тензиметров.

### ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД

Электронная микроскопия обеспечивает увеличение разрешения приборов на 2—3 порядка по сравнению с оптической микроскопией, что открывает большие возможности в детальном исследовании

тонкодисперсных, ультрадисперсных и субмикроскопических фаз. Столь большое увеличение достигнуто в результате применения потока электронов для получения увеличенных изображений частиц. Используются следующие виды освобождения электронов с катода: термоэмиссия, фотоэмиссия, испускание под влиянием бомбардировки электронами и положительными ионами, а также автоэлектронная эмиссия [7, 10].

Наиболее распространены в СССР электронные микроскопы ЭМ-7 и ЭМ-8. Разнообразные типы микроскопов выпускаются в Японии, Великобритании, ФРГ. Например, фирма «Кембридж инструментс» производит электронные микроскопы «Стереоскан 180» и «Стереоскан 600», которые создают трехмерные картины поверхности твердых тел.

При изучении вещественного состава руд электронная микроскопия и электронография применяются в дополнение к обычным минералогическим и рентгеновским исследованиям. С их помощью могут быть получены сведения о числе фаз, форме и размерах, распределении по крупности и микрорельефе зерен порошков и различных минеральных выделений в аншлифах. В благоприятных случаях удастся одновременно изучить и кристаллическую структуру зерен тонкодисперсных материалов. Наиболее эффективно электронный микроскоп используется при исследовании частиц не более 3—4 мкм. При ускоряющих напряжениях в приборе 40—80 кВ толщина частиц не должна превышать сотых долей микрометра. Электронная микроскопия может оказаться весьма эффективной при изучении глинистых или тонкодисперсных продуктов, образующихся в том или ином технологическом процессе.

Целесообразно вести изучение предварительно выбранного и отмеченного участка поверхности минерала последовательно, переходя от малых увеличений к большим, чтобы наиболее эффективно использовать оптические и электронно-оптические характеристики минерала. Однако такая методика весьма кропотлива и не дает надежных результатов при изучении таких многофазных систем, как руды. В последнее время сконструированы приборы, состоящие из электронного микроскопа и рентгеновского микроанализатора. Так, прибор ЭВМ-100Л позволяет определять концентрации элементов от бора до урана с высоким пределом обнаружения одновременно с установлением формы и структуры тонких сростаний минералов. Предел обнаружения  $10^{-14}$  %.

При исследовании очень мелкодисперсных глинистых минералов в бокситах используются отражательные микроскопы и микроскопы комплексного назначения для работы на просвет и отражение. Например, на электронном микроскопе ЭВМ-100Л получают дифракционные электронограммы на участке размером до 2 мкм. С помощью этого микроскопа исследованы фазы с большими и малыми межплоскостными расстояниями, а также объекты, заряжающиеся от воздействия электронного пучка. В автоматическом режиме можно получать гистограммы распределения плотностей исследуе-

мого участка. Разрешаемое расстояние 0,3 нм, электронно-оптическое увеличение 600 тыс. раз.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) позволяет детально изучить фазовые превращения, определить загрязненность фаз включениями и главным образом объемно представить срастания отдельных фаз. Она весьма удобна для изучения поверхности сложным, шероховатым рельефом. РЭМ дает разрешение лишь на порядок выше разрешения светового микроскопа, поэтому ее целесообразно применять для изучения сравнительно больших образований (до 1—2 мкм) и структуры минералов-образцов.

### СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Этот метод применяется для установления состава фаз и включений в них, определения концентрации примесей на границах зерен, выяснения распределения элементов при обогащении руд и в некоторых других случаях. Определение состава фаз основано на регистрации света, испускаемого атомами элементов при сообщении им энергии. Точные результаты достигаются при использовании в качестве источника энергии конденсированной искры, высокочастотного искрового разряда и лазерного излучения.

Спектрометрический метод используется в инфракрасной спектроскопии и локальном лазерном анализе.

Метод инфракрасной спектроскопии основан на регистрации характеристических полос поглощения при прохождении ИК-лучей через вещество или отражения от него [7]. Соответственно этому выделяют ИК-спектроскопию проходящего и отраженного света. Количество поглощаемой энергии атомов при воздействии на него ИК-лучей оказывается особенно большим, когда частоты световых колебаний совпадают с частотой движения электронов в атоме и наступает резонанс. Частота колебаний, соответствующая резонансу, характеризует как сам атом, так и тип его связи с другими атомами. Например, полосы поглощения силикатов в области от 8 до 12 и около 20 мкм являются характеристическими для группы  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . В связи с полимеризацией тетраэдров  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  происходит расщепление пиков на этих длинах волн. Аналогичная картина наблюдается и для октаэдров  $(\text{AlO}_6)^{3-}$ ,  $(\text{MgO}_6)^{2-}$  и  $(\text{FeO}_6)^{2-}$ . Полосы поглощения в пределах 900—1300 и 450—750  $\text{см}^{-1}$  связаны с группировками Al—O, O—Si—O и Al—OH в квантах. Спектры большого количества минералов приведены в литературе.

Для анализа в настоящее время применяются ИК-спектрометры ИР-10 и ИР-20 («Цейс») и модели 225 и 397 («Перкин—Эльмер»). Модель 397 автоматизирована, имеет высокий технический уровень исполнения отдельных узлов, воспроизводимость результатов равна 0,5 %. Модель 580 этой фирмы выпускается с ЭВМ и работает в интервале 180—4000  $\text{см}^{-1}$ .

Инфракрасная спектроскопия с успехом применяется для диагностики фаз, определения в них примесей и для установления положения в структуре вещества групп ОН и Н<sub>2</sub>О. Поэтому этот метод играет важную роль при исследовании фазового состава мелкодисперсных глин, гидросиликатов кальция и магния, окисленных руд никеля и меди, для идентификации алюмосиликатов, где необходимо определять эти группы.

Локальный лазерный метод заключается в расплавлении с помощью лазера изучаемой зоны материала с последующим спектральным анализом полученной микроплазмы [7, 15, 44]. В лазерном микроскопе соединены внешняя энергетическая система с наблюдательной оптической системой. С помощью микроскопа выбирают изучаемую фазу и затем на нее направляют лазерный пучок, испаряя около 1 мкг вещества. Синхронизированный с моментом испарения искровой разряд служит источником света для микроспектрального анализа в ультрафиолетовом видимом и ближнем инфракрасном участке спектра, который фотографируется.

В настоящее время применяются лазерные микроскопы «Раздан», СУ-1, МСЛ-2, КЗМ. Наибольшее признание получила лазерная установка ZMA-1 («Цейс»), в которой лазер совмещен с микроскопом и ультрафиолетовым спектрографом Q-24.

Лазерным методом определяют концентрацию элементов в минерале в интервалах значений от сотых до тысячных долей процента. Преимуществами этого метода являются одновременность определения большого числа химических элементов и возможность проведения анализа на неполированном образце, недостатком — трудность приготовления эталонов. Кроме того, необходимо учесть, что интенсивность спектральной линии зависит от энергии возбужденного светового кванта, числа переходов электронов в системе и вероятности таких переходов. Универсальной методики анализа проб нет, поэтому возможно появление случайных и систематических погрешностей. Следовательно, этот метод исследований еще находится на стадии освоения и требуется весьма серьезная апробация его на разнообразных объектах.

В настоящее время основное назначение лазерных установок при изучении вещественного состава руд и продуктов их обогащения — определение состава фаз небольшого размера. Так, этот метод дал возможность изучать состав микровключений минералов размерами от 10 до 60 мкм. Пределы обнаружения элементов в фазе составили  $10^{-9}$ — $10^{-11}$  г в объеме нескольких десятков кубических микрометров.

## ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ МЕТОД

Методы спектроскопии твердого тела: ядерный гамма-резонанс (ЯГР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР) позволяют изучить тонкую структуру

минерала и определить тип химической связи, преобладающий в нем [20]. С помощью этих методов в ряде случаев можно установить изоморфизм примесей; выяснить положение ионов в полиморфных превращениях минералов, выявить дефекты и неоднородности в фазах, а также определить степень раскristаллизации вещества.

Наибольшее применение получил метод ЯГР, основанный на эффекте  $\gamma$ -резонансного поглощения и испускания  $\gamma$ -квантов ядрами  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  при обычных температурах. Эти связанные ядра в структуре некоторых фаз, в отличие от ядер свободных атомов, не осуществляют отдачи при испускании и поглощении квантов, что позволяет наблюдать резонансное поглощение  $\gamma$ -квантов в образце. Каждое вещество, содержащее эти ядра в магнитном внутрикристаллическом поле, имеет характеристический мессбауэровский спектр, по которому можно рассчитать его параметры: изомерный (химический) сдвиг, квадрупольное расщепление, магнитную сверхтонкую структуру.

Различают два варианта анализа: по полным мессбауэровским спектрам и по выбранным точкам в спектре, характерным для определяемых фаз. Эти спектры содержат от одиночной линии до набора линий, однако только некоторые из них надежно идентифицируются. В лучшем случае обеспечивается точность около 1 % каждой из присутствующих фаз. Преимущество метода ЯГР — экспрессность анализа (3—5 мин) и проведение его без разрушения образцов, недостаток — низкая чувствительность и плохая количественная дифференциация фаз близкого состава.

## МАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ

Магнитные методы основаны на использовании для определения содержания минерала магнитных параметров: удельной намагниченности насыщения, магнитной восприимчивости, магнитной проницаемости [7, 41]. К. Н. Потемкин и С. К. Гребнев сконструировали прибор для определения содержания магнетита по удельной намагниченности насыщения. При напряженности поля  $(2,4—4) \cdot 10^5$  А/м этот параметр определяется по измеренной силе притяжения образца к магниту при постоянной массе вещества и эталона. Для измерения различной концентрации ферромагнетиков предусмотрена возможность уменьшения чувствительности прибора от 3 до 50 раз. Погрешность определения устанавливается по градуировочному графику. Для магнетита она составляет от 5 до 10 отн. % в зависимости от степени его раскristаллизации. Длительность измерения 3—5 мин. При анализе железистых кварцитов этот метод получил широкое распространение.

Метод, основанный на магнитной проницаемости, применен для определения степени металлизации агломерата. Магнитные и немагнитные фазы можно также различать способом магнитной порошкографии. Сущность его заключается в том, что отшлифован-

ный ферромагнетик покрывается пленкой электромагнитного порошка, который распределяется таким образом, что выявляет структуру ферромагнетика. Этим способом успешно идентифицируют гексагональный и моноклинный пирротины. Предложены также способы диагностики минералов по измеряемой величине магнитной восприимчивости. Один из них используется для определения содержания магнетита в шлаках Алмалыкского металлургического завода: предел обнаружения 0,1 % магнетита, погрешность измерения 5 отн. % при навеске материала 200 мг.

Магнитные методы помимо инструментальных могут иметь систематические погрешности, связанные с присутствием других магнитных фаз. Поэтому эти методы применяют лишь при условии тщательного учета минерального состава проб и периодического контроля с помощью эталонов.

Совмещение магнитного разделения с действием ультразвука высокой частоты позволяет значительно повысить точность разделения компонентов и сократить время магнитного анализа.

### МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ

В ряде случаев плотность минерала является важным его параметром. Существуют две основные группы измерения плотности: 1) по массе и объему, 2) по сравнению с плотностью тяжелых жидкостей.

Способы первой группы (пикнометрический, волюмометрический, барометрический и др.) дают возможность определять плотность с точностью до третьего знака после запятой. Способы второй группы обеспечивают большую точность определения до пятого — шестого знака после запятой, но их недостаток — максимальная определяемая плотность 4,2 г/см<sup>3</sup>.

Новый термоградиентный способ основан на совпадении нужного градиента плотности за счет изменения температуры вдоль столба тяжелой жидкости. При использовании реперов с известной плотностью, располагающихся выше и ниже изучаемой фазы, удастся измерить плотность ее с погрешностью до 0,002 г/см<sup>3</sup>. Промышленность серийно выпускает термоградиентную трубку ТГП-1 с набором реперов.

Изложенный в данной главе материал [7, 44] дает убедительное представление о большом разнообразии современных физических и химических методов исследования вещественного состава полезных ископаемых. При творческом и квалифицированном подходе к решению поставленных задач рациональное использование этих методов позволяет получать исчерпывающие данные в отношении самых сложных объектов. В то же время необходимо помнить, что каждый метод имеет свою оптимальную область применения, поэтому обычно сочетают не менее трех-четырёх методов.

В настоящее время методы, применяемые при изучении руд

как объектов обогащения, условно можно разделить на две группы.

Основные методы — это общедоступные методы, обычно обеспечивающие получение необходимого объема сведений для разработки схемы обогащения и контроля технологического процесса. К ним следует отнести в первую очередь методы получения мономинеральных фракций, элементный, микроскопический, химический фазовый анализы. Часто они дополняются термическим, рентгенометрическим анализами.

Специальные методы. Эти методы большей частью применяются для изучения специфических вопросов, возникающих, как правило, при исследовании сложных объектов. К этим вопросам следует отнести: минералы очень сложного состава, изоморфное вхождение примесей, переменный состав минералов, субмикроскопические включения минералов. Ответы на эти вопросы могут быть найдены с помощью электронно-микроскопического, электрометрического, микрорентгеноспектрального, ядерно-физического методов. В ряде случаев целесообразно проводить углубленные химические, термические и рентгенометрические исследования.

## Глава 2.

### БОКСИТЫ

Алюминий — один из самых распространенных элементов в природе. Его содержание в земной коре составляет около 7,5 %.

Вследствие высокой химической активности алюминий встречается в рудах только в связанном виде (табл. 7). Важнейшие для промышленности алюминиевые минералы представлены кислородными соединениями [2, 36, вып. 35]. Наиболее распространены первичные минералы — алюмосиликаты (полевые шпаты, нефелин, дистен и др.). Первичное происхождение имеют также соединения алюминия с оксидами других металлов (шпинель) и корунд. В меньшем количестве встречаются вторичные минералы, которые характеризуются большим содержанием алюминия по сравнению с первичными минералами (за исключением корунда). В этих минералах алюминий находится в виде гидроксидов — гиббсита, бёмита, диаспора (бокситы), алунита (алунитовые породы), каолинита, галлуазита, шамозита (бокситы, каолин, глинистые сланцы).

Алюминиевая промышленность СССР с момента ее создания базировалась только на бокситах, содержащих не менее 40 %  $Al_2O_3$ . Однако интенсивный рост производства алюминия стимулировал поиски эффективных способов извлечения алюминия из других минералов.

Главнейшие алюминийсодержащие минералы

Минерал	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Химическая формула	Содержание, %			
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O
Корунд	3,9—4,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100,0	—	—	—
Бёмит	3,0—3,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	85,0	15,0	—	—
Диаспор	3,3—3,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	85,0	15,0	—	—
Гиббсит (гидраргиллит)	2,3—2,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	65,4	34,6	—	—
Андалузит	3,1—3,2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	63,1	—	36,9	—
Дистен (кианит)	3,6—3,7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	63,1	—	36,9	—
Силлиманит	3,2—3,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	63,1	—	36,9	—
Аллофан	1,85—1,89	<i>m</i> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · <i>n</i> SiO <sub>2</sub> · <i>p</i> H <sub>2</sub> O	23,5—41,6	49,9—39,0	39,1—21,4	—
Каолинит	2,4—2,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	39,5	14,0	46,5	—
Мусковит	2,8—3,1	K <sub>2</sub> O·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	38,4	4,5	45,2	11,8
Алунит	2,6—2,8	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·4 Al(OH) <sub>3</sub>	37,0	13,0	—	—
Галлуазит	2,0—2,2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	36,9	19,5	43,6	—
Нефелин	2,6	(Na, K) <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub>	32,3—35,9	—	42,0	33,2
Натролит (цеолит)	2,2—2,5	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3 SiO <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	26,8	9,5	47,4	16,3
Шамозит	3,0—3,4	4 FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3 SiO <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	13,0—20,1	10,0—13,0	22,8—29,0	—
Альбит	2,6	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6 SiO <sub>2</sub>	19,4	—	69,8	10,8
Ортоклаз	2,5—2,6	K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6 SiO <sub>2</sub>	18,4	—	64,7	16,9

В результате работ советских ученых создана и внедрена технология переработки нефелинов и алунитов. Особенно следует отметить успешное решение задачи комплексного использования нефелинов. Для производства алюминия и его сплавов используют силлиманитовые, дистеновые и андалузитовые породы, каолины, а также серициты, высокоглинистые золы, образующиеся при сжигании углей, отходы от обогащения углей, металлургические шлаки.

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ БОКСИТОВ

Алюмосодержащие минералы. Бокситы представляют собой продукты гидролитического разложения алюмосиликатов в процессе выветривания; они содержат рудные минералы в виде гидроксидов алюминия различной степени гидратации (гиббсит, бёмит, диаспор) и оксида алюминия — корунда. Количество этих минералов в бокситах колеблется в широких пределах. Почти всегда в них содержатся водные силикаты алюминия (каолинит и реже другие минералы каолинитовой группы).

Гиббсит встречается как в кристаллической, так и в скрытокристаллической, коллоидальной форме, нередко в тесной связи с кремнеземом. Тонкодисперсный гиббсит может быть окрашен гидроксидами железа в желтоватые и бурые цвета. Он тесно ассоциирует с глинистыми минералами.

Бёмит и диаспор имеют одинаковый химический состав, но различаются по кристаллической структуре. Диаспор обычно присутствует в виде мелких тонкочешуйчатых, реже листоватых или призматических кристаллов. Бёмит представляет собой полиморфную модификацию и встречается в тонкодисперсном состоянии, иногда в виде ромбических кристаллов. По сравнению с бёмитом диаспор — химически менее активная форма гидроксида алюминия.

Каолинит — распространенный глинистый минерал, основной породообразующий минерал бокситов большинства месторождений СССР. Содержание его колеблется в широких пределах. В бокситах каолинит обычно находится в виде скрытокристаллических и тонкодисперсных скоплений, а также мелкочешуйчатых агрегатов.

В зависимости от того, в какой минеральной форме гидроксиды алюминия находятся в бокситах, последние делятся на диаспоровые, бёмитовые, гиббситовые и смешанные. В смешанных бокситах одновременно присутствуют две формы гидроксида алюминия и поэтому различают две разновидности: диаспор-бёмитовые и гиббсит-бёмитовые.

Кремнеземсодержащие минералы представлены свободной кремнекислотой (чаще кварцем, реже халцедоном, опалом и кварцитом), различными алюмосиликатами, в том числе и хлоритами. Основными носителями кремнезема в виде алюмосиликатов — каолинит, шамозит, в меньшей степени галлуазит и гидрослюда.

Кварц присутствует во всех разновидностях бокситов, зерна его иногда замещены сидеритом и гиббситом. Небольшое количество кремнезема может входить в виде тонкодисперсных включений в состав диаспора, бёмита и гиббсита. Содержание кварца в бокситах обычно не превышает 1—3 %, только на некоторых участках его содержание 15—20 %.

Железосодержащие минералы почти всегда присутствуют в бокситах (лимонит, гематит, гётит, магнетит, маггемит, сидерит). Связь между оксидами железа и алюминиевыми минералами различна в зависимости от условий образования бокситовых пород.

Промежуточное положение между индивидуализированными алюминиевыми и железными минералами занимают минералы, представляющие твердые растворы оксидов алюминия и железа. Такие минералы (алюмогётит, алюмомаггемит, алюмогематит) обнаружены в ряде месторождений.

По содержанию оксидов железа различают маложелезистые, железистые и высокожелезистые бокситы. Первые содержат до 10 % оксидов железа в пересчете на  $Fe_2O_3$ , вторые — от 10 до 18 % и третьи — более 18 %.

Титаносодержащие минералы. В бокситах всех типов содержится до 3 %  $TiO_2$ , но в некоторых разновидностях бокситов могут быть и более высокие содержания оксида титана.

Основные титановые минералы в бокситах — анатаз и рутил, представленные различными кристаллическими формами. Широко распространен титаномagnetит. Он может замещаться гематитом, особенно с поверхности. В глинистом боксите часто встречается ильменит. Сфен присутствует в бокситах многих месторождений, ассоциирует с крупнокристаллическим диаспором, может быть продуктом изменения ильменита и тогда ассоциирует с рутилом, лейкоксеном и кальцитом.

Кальцийсодержащие минералы в бокситах следующие: кальцит, анкерит, алюмогидрокальцит, апатит, доломит, гипс и др. Породообразующее значение, к тому же ограниченное, имеет только кальцит. Он образует очень мелкую вкрапленность, иногда выполняет волосные трещинки в минералах.

В зависимости от содержания диоксида углерода бокситы делятся на малокарбонатные, карбонатные и высококарбонатные. Малокарбонатные бокситы содержат менее 0,6 %  $CO_2$ , карбонатные — от 0,6 до 2 % и высококарбонатные — более 2 %.

Серусодержащие минералы представлены дисульфидами железа и в незначительном количестве сульфидами меди, цинка, сульфатами алюминия, кальция и железа. Содержание серы в красных бокситах обычно не превышает 0,5 %, в серо-зеленых колеблется от 1,5 до 20 %. Бокситы, содержащие менее 0,3 % серы, относят к малосернистым, от 0,3 до 0,8 % — к сернистым и более 0,8 % — к высокосернистым.

Фосфорсодержащие минералы могут находиться в виде апатита, вивианита, франколита и эвансита. Содержание  $P_2O_5$  обычно колеблется в пределах 0,4—0,6 %. В бокситах подавляющего большинства месторождений, даже с высоким содержанием  $P_2O_5$ , индивидуализированные фосфорные минералы микроскопически не обнаруживаются.

### ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТОВ

По вещественному составу и текстурно-структурным особенностям бокситы представляют собой труднообогатимые руды. Вследствие этого в мировой практике пока ориентируются на непосредственную химическую переработку богатых бокситов и до сего времени нет промышленных предприятий по обогащению низкокачественных бокситов. Сложность внедрения обогащения бокситов определяется технологическими и экономическими факторами: исключительно тонкой вкрапленностью минералов, их высокой дисперсностью, близостью объемных и поверхностных свойств алюминиевых и сопутствующих минералов, а также низкой стоимостью конечных рудных концентратов и, как следствие этого, необходимость изыскания простого и дешевого способа обогащения.

В настоящее время в СССР проведены исследования по обогащению бокситов многих эксплуатируемых, подготавливаемых и перспективных месторождений. При разработке способов обогащения бокситов в первую очередь ставится задача улучшить качество их за счет снижения содержания каолинита и шамотита, карбонатов и железных минералов. Разработаны схемы обогащения с использованием известных методов (промывка, классификация, флотация, магнитная сепарация и др.), проводятся исследования по разработке новых методов обогащения тонкозернистого материала: селективной флокуляции, микробиологического и химического выщелачивания [19, 25].

Объектом большей части исследований по обогащению служат гиббситовые бокситы. Получены достаточно высокие технологические показатели, создающие реальную возможность извлекать из низкокачественных бокситов основную массу оксида алюминия в виде богатых концентратов.

В зависимости от качества и вещественного состава исходного сырья глинозем производится в СССР одним из двух способов вскрытия бокситов: автоклавное выщелачивание алюминия раствором щелочи и спекание с содой и известняком с последующим водным выщелачиванием [37].

Автоклавная технология основана на способности гидроксида алюминия взаимодействовать при повышенных температурах с раствором гидроксида натрия с образованием растворимого алюмината натрия. Кремнезем боксита связывается в нерастворимый натриевый алюмосиликат, остающийся в шламе. Гиббситовые бокситы выщелачиваются при 105—150 °С, гиббсит-бёмитовые — при 190—220 °С, бёмит-диаспоровые и диаспоровые — при 225—240 °С.

Сущность получения глинозема методом спекания заключается в спекании смеси боксита, кальцинированной соды и известняка при 1200—1300 °С. В результате взаимодействия глинозема боксита с содой образуется алюминат натрия, а кремнезем связывается оксидом кальция в нерастворимый двухкальциевый силикат. Последующим водным выщелачиванием спека алюминий переводится в раствор. Этим способом можно получить более высокое извлечение алюминия из боксита, независимо от содержания в нем кремнезема. Метод спекания позволяет предъявить значительно меньшие требования к качеству боксита, чем автоклавный, но он осуществляется при более высокой температуре.

Гидролизом алюминатных растворов осаждают глинозем, из которого путем электролиза расплавленного фторида алюминия получают металлический алюминий.

На эффективность автоклавного выщелачивания влияет минеральная форма не только алюминия, но и некоторых других элементов, в первую очередь кремния, железа и титана. Присутствие их в значительном количестве может вызвать изменение условий автоклавного выщелачивания, в частности температуры. Например, кристаллический кварц при 105 °С не реагирует со щелочью. При температуре свыше 190 °С кварц ведет себя аналогично крем-

незему каолинита, образуя алюмосиликат натрия, выпадающий в осадок. Следовательно, возникают дополнительные потери глинозема и щелочи. Опал интенсивно реагирует с гидроксидом натрия уже при 105 °С.

Оксиды железа со щелочно-алюминатным раствором практически не взаимодействуют и уходят в шлак. Присутствие сидерита оказывает декаустифицирующее действие на свободную щелочь в растворе. Образовавшаяся карбонатная щелочь снижает щелочной потенциал и извлечение алюминия в раствор.

Диоксид титана является вредной примесью, так как он образует нерастворимое соединение — метатитанат натрия и вызывает потерю гидроксида натрия.

Сера частично переходит в раствор в виде сульфида натрия или в виде двойного соединения сульфида натрия и железа. Это приводит к потере щелочи и требует дополнительных затрат на удаление сульфидов из раствора. Кроме того, при гидролизе алюминатных растворов соединения сульфида натрия и железа выпадают в осадок, что загрязняет глинозем. Присутствие соединений других элементов, например фосфора, ванадия, незначительно и не имеет практического значения.

К качеству бокситов, перерабатываемых спеканием, предъявляют меньше требований, допускается значительно большее содержание кремнезема и меньше глинозема. Минеральные формы свободного глинозема и соединений кремнезема не влияют на степень его извлечения. Значительное увеличение содержания кремнезема вызывает повышенный расход известняка, возрастание потерь щелочи и оксида алюминия при выщелачивании в связи с большим выходом шламов.

На процесс спекания вредное влияние оказывает присутствие в бокситах соединений серы. Они образуют сульфат натрия, дают в печах легкоплавкие образования и нарушают процесс выщелачивания ввиду накопления сульфата натрия в алюминатных растворах. Присутствие большого количества железа делает шихту легкоплавкой, что нарушает работу печей и снижает качество спека по содержанию растворимого глинозема.

### **ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА БОКСИТОВ**

В первых работах по изучению вещественного состава бокситов, проведенных в институте Механобр, исследователи столкнулись с большими трудностями в диагностике состава бокситов [17]. Они были вызваны тонкодисперсной и подчас аморфной структурой слагающих бокситовую породу компонентов. Кроме того, неблагоприятным фактором для минералогического анализа оказалось широко распространенное интенсивное пропитывание бокситовых пород оксидами железа, вуалирующими все минеральные составляющие. Вследствие этого микроскопические методы исследования не смогли дать исчерпывающего ответа. Все это сде-

дало необходимым привлечение других методов исследования, в частности химического, рентгеновского и термического. В результате работ в области исследования бокситовых пород из многих месторождений в Механобре была разработана комплексная методика исследования и испытания бокситов [19].

Предварительно производятся ситовой и шламовый анализы. Результаты их дают указание на степень дифференциации минералов, наличие тонкодисперсных частиц. Данные гранулометрического анализа бокситов позволяют установить целесообразность применения простейшего способа обогащения — отмывки шламов. Последующий минералогический анализ и деление в тяжелых жидкостях дают представление о характере, степени вкрапленности и взаимоотношении слагающих боксит минералов. Например, при изучении бокситов широко применяется метод центрифужного анализа, так как по плотности бёмит, диаспор и корунд различаются между собой и отличаются от компонентов сопутствующей породы.

Опыт использования центрифужного анализа для определения содержания алюминиевых минералов накоплен на Акташской фабрике, на которой в целях контроля процесса обогащения алюминиевых руд применили деление их в тяжелых жидкостях. При делении диаспоровых руд в жидкости плотностью  $2,9 \text{ г/см}^3$ , как правило, получали тяжелую фракцию, являющуюся диаспоровым концентратом с содержанием других минералов не более 2 %, а в легкой фракции (хвостах), наоборот, содержание диаспора не превышало 2 %. При делении корундовых руд фракция  $>3,4$  содержала около 80 % корунда, гиббситовых — оказалось возможным концентрирование гиббсита в фракции  $<2,5$ .

В практике изучения бокситов также хорошо зарекомендовали себя микроскопический, рентгеновский, спектральный и термический анализы [2, 20, 23]. Химические методы впервые нашли широкое применение при изучении бокситов [19]. Первоначально они были использованы для подготовки материала, глубоко пигментированного оксидами железа, к микроскопическому изучению путем избирательного растворения последних. Такая обработка получила название «обесцвечивание бокситов».

### **Избирательное растворение оксидов железа**

Установлено, что связь между оксидами железа и алюминиевыми минералами различна: чрезвычайно тонкое распыление оксидов железа на поверхности алюминиевых минералов или тесная взаимосвязь их. В первом случае оксиды железа легко растворяются соляной кислотой в таких условиях, когда алюминиевые минералы практически не затрагиваются. Во втором — требуется более интенсивная кислотная обработка материала, вследствие чего удаление оксидов железа связано с одновременным растворением значительной части алюминиевых минералов: от 5 до 25 отн. % в зависимости от того, какие минералы присутствуют в обрабатываемом материале.

В качестве избирательного растворителя оксидов железа часто применяются разбавленные растворы соляной или щавелевой кислот различных концентраций. Навеска боксита обычно от 1 до 5 г в зависимости от необходимого количества для последующих микроскопических исследований. Отношение Ж:Т принимается до 50:1. Крупность исходного материала не более 0,15 мм. Контроль продолжительности обработки определяется визуально — по исчезновению окраски образца.

Бокситы, содержащие аморфный или тонкодисперсный оксид или гидроксид железа (часто они красновато-желтые по окраске), обесцвечиваются легко и быстро. Для растворения оксидов железа бокситов рекомендуется применять 5—7 %-ный раствор соляной кислоты или этилового спирт, насыщенного хлористым водородом при 20—40 °С. Последний может обеспечить наиболее высокую избирательность растворения оксидов железа.

Бокситы с хорошо раскристаллизованным веществом (темно-бурые или коричневые по окраске) должны обрабатываться 10—20 %-ным раствором соляной кислоты при нагревании на водяной бане. Извлечение железа в раствор соляной кислоты или спирта, насыщенного хлористым водородом, составляет 95—99 %, в раствор щавелевой кислоты — 55—65 %. Шамозит и карбонаты железа при обработке кислотами с нагреванием переходят в раствор полностью. Одновременно в раствор может перейти до 35 % алюминия из гиббсита, 10 % — из бёмита и 15 % — из каолинита.

Высокий процент извлечения оксида алюминия из некоторых бокситов при растворении оксидов железа кислотами — недостаток, так как в раствор в первую очередь переходят аморфные и тонкодисперсные разновидности алюминиевых минералов. Между тем, оценка количества их в бокситах очень важна для технологов, так как они в значительной степени определяют потери алюминия при обогащении.

В течение последних лет проведен целый ряд исследований по изысканию избирательных растворителей для удаления оксидов железа.

Наибольшего внимания заслуживает метод О. П. Мира и М. П. Джексона, основанный на применении дитионита натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), обладающего сильновосстановительными свойствами. Раствор дитионита натрия — более избирательный растворитель оксидов и гидроксидов железа, чем соляная и щавелевая кислоты; обработка проводится при  $\text{pH}=7,2$  в присутствии комплексанта цитрата натрия; алюминиевые минералы при этом практически не растворяются, и их физические свойства не изменяются.

Недостатком метода является то, что дитионит натрия — соединение химически неустойчивое, поэтому в продажу не поступает, что не позволяет рекомендовать его для широкого применения.

К. Р. Утсал успешно заменил дитионит натрия ронгалитом ( $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), составляющим основу некоторых отбеливателей белья [38]. Ронгалит — устойчивое соединение. В Механобре были испытаны два отбеливателя: эстонский «Лилия» и ле-

нинградский «Иней-2». Установлено, что названные отбеливатели можно применять для растворения оксидов и гидроксидов железа, но брать указанные реагенты следует в 2,5—3 раза больше, чем требуется дитионита натрия. Отбеливатель «Лилия» — более активный растворитель, чем «Иней-2».

Гётит при обработке отбеливателями растворялся быстрее, чем гематит. Минералы, в решетку которых входит железо в степени окисления 2 (сидерит, магнетит), отбеливателем существенно не затрагиваются и при обработке им концентрируются в нерастворимом остатке.

Извлечение железа в раствор отбеливателем составляет от 80 до 89 %, т. е. несколько ниже, чем растворами соляной кислоты. Зато алюминиевые минералы растворяются в незначительной степени: например, извлечение алюминия в раствор из гиббсита составляет 2,2 %, из бёмита — 0,3 %, из каолинита — 0,25—0,6 %, из проб различных бокситов оно изменялось от 2 до 5 %. При указанной обработке в раствор в первую очередь переходит алюминий из алюмосодержащих оксидов железа, если таковые имеются в руде.

### Избирательное растворение алюминиевых минералов

Проведенные под руководством И. Н. Масленицкого и Н. Н. Кочкина (Механобр) исследования по избирательному растворению алюминиевых минералов показали, что у некоторых минералов есть существенные различия в химической активности (табл. 8). Однако разделение основной группы алюминиевых минералов в бокситах (гиббсита, бёмита, диаспора, каолинита, корунда) связано с большими трудностями.

Авторы выбрали наиболее удобные для работы избирательные растворители: растворы соляной, серной кислот, гидроксида калия, а также была испытана фтористоводородная кислота. Исходным материалом были чистые минералогические образцы, содержавшие не менее 96—98 % основного минерала.

При обработке измельченных до  $-0,1$  мм гиббсита, диаспора и каолинита 12 М раствором серной кислоты при  $100^\circ\text{C}$  наибольшей скоростью растворения обладает гиббсит (рис. 6): за 30 мин происходит полное растворение гиббсита, около 10 % бёмита и незначительное количество диаспора и каолинита. При увеличении продолжительности опытов до 10 ч обеспечивается полное растворение бёмита. В этих условиях степень растворения диаспора не превышает 2 %, а каолинита повышается до 5 %. Повышение температуры при растворении минералов в серной кислоте до  $150^\circ\text{C}$  сократило время растворения бёмита до 2,5 ч. Однако при этом значительно увеличилось растворение каолинита и диаспора, вследствие чего резко ухудшилось разделение минералов.

Опытами растворения минералов концентрированной соляной кислотой (рис. 7) установлено, что при  $100^\circ\text{C}$  за 1,5 ч гиббсит растворяется полностью, а бёмит — лишь на 5 %. Следовательно,

Качественная характеристика растворимости главнейших алюминиевых минералов в реагентах, применяемых при фазовом анализе

Минерал	1 М KOH, ~100 °С	2,5 М NaOH, ~100 °С	1,5 М HCl, ~100 °С	Обжиг при ~300 °С, 2,5 М HCl ~100 °С	HCl конц., ~100 °С	0,25 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ~20 °С	12 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ~100 °С	Обжиг при 500 °С, 12 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ~100 °С	Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , нагрева- ние до паров	5%-ная лимон- ная кисло- та, ~20 °С	5%-ная щавелевая кислота, ~20 °С	1%-ный NH <sub>4</sub> F в 2,5 М HNO <sub>3</sub> ~100 °С	HF конц., 100 °С
Гиббсит	+++	+++	+	+++	+++	—	+++	+++	+++	—	—	+++	+++
Бёмит	—	—	—	—	—	—	+++	+++	+++	—	—	+	++
Диаспор	—	—	—	—	—	—	—	+	++	—	—	—	+
Каолинит	+	+	—	+	+	—	+	+++	+++	—	—	+++	+++
Корунд	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Нефелин	—	—	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Шамозит	—	—	+++	+++	+++	—	+++	+++	+++	—	—	+++	+++
Алунит	+++	+++	—	д. о.	+	—	+	—	+	—	—	д. о.	д. о.
Полевой шпат	—	—	—	д. о.	—	—	—	—	—	—	—	+	++
Дистен	д. о.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	д. о.	—

Примечание: д. о.— данные отсутствуют; — — нерастворимый; + — частично растворим при нагревании; ++ — легко растворим; +++ — очень хорошо растворим.

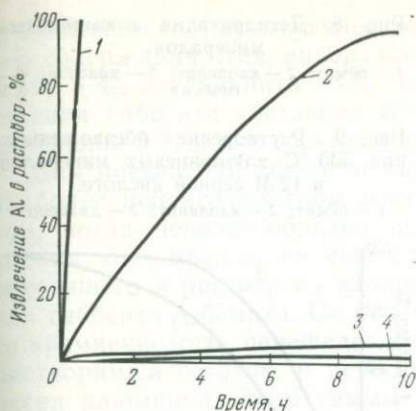


Рис. 6. Растворение алюминиевых минералов в 12 М серной кислоте.  
1 — гиббсит; 2 — бёмит; 3 — диаспор; 4 — каолинит

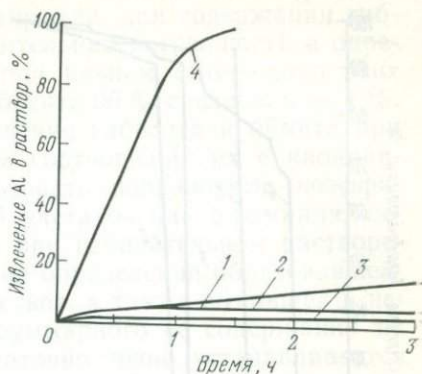


Рис. 7. Растворение алюминиевых минералов в концентрированной соляной кислоте.  
1 — бёмит; 2 — каолинит; 3 — диаспор; 4 — гиббсит

разделение гиббсита и бёмита получается несколько лучше, чем в случае применения раствора серной кислоты. Степень растворения в этих условиях диаспора сохраняется на том же уровне, что в опытах с серной кислотой, а каолинита повышается до 7%. Таким образом, сочетание обработок соляной и серной кислот дает возможность раздельного определения гиббсита и бёмита. Растворение гиббсита в соляной кислоте происходит медленнее, чем в серной.

Опыты по растворению алюминиевых минералов в молярном растворе гидроксида калия при 100 °С показали, что за 4 ч можно растворить почти полностью гиббсит. При этом в раствор извлекается около 2% алюминия из диаспора, около 5% из бёмита, около 8% из каолинита.

В опытах с фтористоводородной кислотой установлено, что эта кислота полностью растворяет гиббсит, каолинит, 61% бёмита и 8% диаспора, поэтому не может быть использована в качестве избирательного растворителя какого-либо из вышеуказанных минералов.

В дальнейшем было выяснено влияние на химическую активность алюминиевых минералов предварительной дегидратации их в интервале от 100 до 800 °С. Из рассмотрения кривых рис. 8 следует, что в указанных условиях максимальная потеря в массе исходного материала происходит в интервале изменения температуры дегидратации образцов от 200 до 500 °С, а полная потеря кристаллизационной воды наблюдается при 800 °С.

Опыты по определению растворимости минералов производились с образцами, подвергнутыми дегидратации при 500 и 800 °С. Было установлено изменение растворимости некоторых минералов. Так, при 500 °С (рис. 9) химическая активность каолинита резко

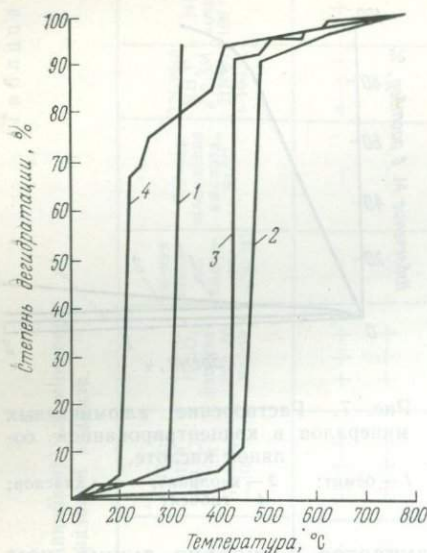
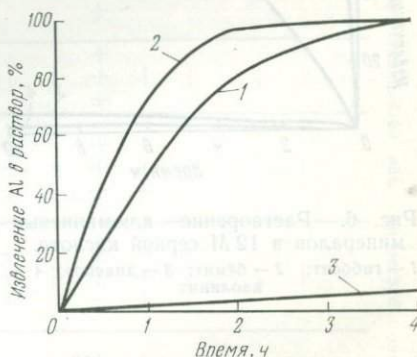


Рис. 8. Дегидратация алюминиевых минералов.

1 — бёмит; 2 — каолинит; 3 — диаспор; 4 — гиббсит

Рис. 9. Растворение обезвоженных при 500 °C алюминиевых минералов в 12 М серной кислоте.

1 — бёмит; 2 — каолинит; 3 — диаспор



повышается и поэтому при обработке серной кислотой его можно полностью перевести в раствор совместно с бёмитом и гиббситом. Степень растворения диаспора не превышает 7%. Следовательно, такая предварительная термическая обработка алюминиевых минералов и последующее растворение их 12 М серной кислотой позволяют разделить каолинит и диаспор.

Аналогичные опыты с применением в качестве растворителя соляной кислоты дали худшие результаты, чем с серной, так как резко снизилась растворимость бёмита. Проведение дегидратации минералов при 800 °C значительно ухудшило растворимость всех минералов, по-видимому, вследствие образования кислотоупорных модификаций оксидов алюминия и силиката алюминия.

Опыты по обработке вышеуказанными растворителями корунда в принятых оптимальных условиях для других минералов показали, что этот минерал практически нерастворим.

После изучения растворимости алюминиевых минералов по отдельности были поставлены опыты по избирательному растворению в оптимальных условиях синтетических смесей, состоявших из следующих пар минералов: гиббсит — каолинит, бёмит — каолинит, диаспор — каолинит. Содержание минералов в смесях изменялось от 5 до 95%. Гиббсит и бёмит растворялись в 12 М серной кислоте. Каолинит отделялся от диаспора путем обработки смеси этой же кислотой, но после предварительного обжига при 500 °C.

Приведенные выше данные по растворимости отдельных минералов были подтверждены и в опытах с синтетическими смесями. При массовых содержаниях всех трех минералов одного порядка относительная погрешность определения не превышала 5—7%. Увеличение массового отношения каолинита к гиббситу или бёми-

ту вызывало соответствующее увеличение погрешности в определении содержания этих минералов. Например, при содержании гиббсита 5 %, а каолинита 95 %, относительная погрешность в определении гиббсита составила 30 %, при равном содержании этих минералов 5 % и при содержании гиббсита 90 % снизилась до 1 %.

Для повышения точности определения гиббсита и бёмита при наиболее неблагоприятном массовом соотношении их с каолинитом, когда нецелесообразно использовать поправочные коэффициенты, был предложен еще способ учета оксида алюминия, переходящего в раствор из каолинита при избирательном растворении гиббсита и бёмита. Он основан на определении образовавшейся кремнекислоты, перешедшей в раствор, а также выпавшей в нерастворимый остаток, и пересчете суммарного ее содержания на оксид алюминия. Этим самым достаточно точно устанавливается поправка на растворение каолинита при любом его содержании, если в анализируемой пробе практически не содержится аморфная кремнекислота и силикаты, легко растворимые в карбонате натрия.

Таким образом, в результате исследований было установлено:

1) использование в качестве избирательных растворителей алюминиевых минералов растворов серной, соляной кислот, гидроксида натрия или калия определенных концентраций дало возможность раздельного количественного определения гиббсита, бёмита, каолинита, диаспора и корунда; 2) предложенные растворители обеспечивают вполне приемлемую избирательность растворения этой группы минералов, если содержание каолинита примерно такое же или меньше содержания гиббсита или бёмита. Так, в принятых оптимальных условиях при полном растворении гиббсита в соляной кислоте одновременно растворяется не более 1 % оксида алюминия диаспора, 4 % — бёмита, 9 % — каолинита. При большем содержании каолинита необходимо вносить соответствующую поправку на его растворимость одним из вышеуказанных способов.

На основании исследований была разработана методика химического фазового анализа алюминиевых руд (см. рис. 12), которая была успешно применена в работах Механобра, Ирриредмета, ВИМС, ВСЕГЕИ при изучении вещественного состава бокситов многих отечественных и некоторых зарубежных месторождений [19, 20, 23, 49, 50].

Долгое время данная методика анализа являлась фактически единственной по фазовому анализу бокситов. В последние годы объектом изучения стали бедные бокситы, более сложного состава с повышенным содержанием каолинита. Все это сделало необходимым дальнейшее совершенствование химического фазового анализа бокситов.

В связи с этим Н. В. Будникова (Механобр) провела работу по проверке и уточнению применяемых методик на примере большого количества образцов алюминиевых минералов различных месторождений, причем наибольшее внимание было уделено избирательному растворению каолинита.

Результаты опытов по растворению алюминиевых минералов  
(верхние числа получены И. Н. Масленицким, Н. Н. Кочкиным,  
нижние — Н. В. Будниковой)

Растворитель	Извлечено алюминия в раствор, %				
	Гиббсит	Бёмит	Диаспор	Каолинит	Корунд
Конц. HCl	100	4	1	10	0
	98	7	2	10	0
1 М КОН	98	5	2	7	0
	77	10	2	16	0
12 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> без обжига	100	100	2	5	0
	100	83	9	22	0
с обжигом	100	98	7	100	0
	100	89	12	90	0
Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	90	100	2
	100	100	78	95	4

Примечание. Степень растворения кварца в указанных растворителях изменяется в пределах от 0,5 до 1 %.

Из сопоставления экспериментальных данных (табл. 9), полученных разными исследователями, следует, что приведенные цифры в аналогичных опытах большей частью согласуются между собой, хотя исследования проводились с образцами минералов, выделенных из бокситов различных разновидностей. Однако наблюдались и расхождения.

1. Извлечение оксида алюминия из гиббсита в 1 М КОН составило лишь 75—76 % вместо 100 % в предшествующих работах. Степень перехода алюминия гиббсита в раствор можно увеличить до 99 %, если обработку 1 М раствором КОН проводить при непрерывном перемешивании в течение 1,5 ч.

2. Наибольшие расхождения имели место в опытах по растворению каолинита. Извлечение алюминия из каолинита в избирательные растворители гиббсита (концентрированная HCl, 1 М раствор КОН) и бёмита (12 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) различно для каолинитов разных месторождений и изменялось в широких пределах от 7,5 до 35,0 %, т. е. избирательность этих растворителей в присутствии некоторых разновидностей каолинитов может быть сильно нарушена.

Последующие исследования установили, что это явление обусловлено наличием в бокситах каолинитов с различной степенью совершенства кристаллической структуры.

Изучение отобранных образцов каолинитов различными методами (химическим, фазовым, рентгенометрическим, термическим, ИК-спектроскопией и электронной микроскопией) показало: 1) каоли-

ниты с высокой упорядоченностью структуры при разных обработках (серной, соляной кислотами, гидроксидом калия) практически растворяются в одинаковой степени; 2) каолиниты несовершенной структуры имеют повышенную химическую активность и степень их несовершенства после нескольких обработок увеличивается. Величина и скорость растворения каолинита находятся в обратной зависимости от степени упорядоченности его структуры.

Эти исследования еще раз подтвердили, что для получения наиболее надежных результатов по определению содержания алюминия гиббсита и бёмита в бокситах при использовании любого избирательного растворителя в присутствии каолинита следует проводить контроль за образованием свободного кремнезема из каолинита.

Результаты по определению в бокситах содержания гиббсита двумя методами с применением в качестве растворителей концентрированной соляной кислоты и 1 М раствора КОН (после внесения поправки на растворившийся каолинит) обычно получались одного порядка. Однако в некоторых случаях минералогическим анализом было установлено, что гиббсит не полностью переходит в указанные селективные растворители. Связано это с тем, что в пробе гиббсит может присутствовать в трех формах: аморфной, скрытокристаллической и кристаллической. Выяснилось, что в пробах руды, где преобладает крупнокристаллический гиббсит, недоизвлечение оксида алюминия в концентрированный раствор соляной кислоты может составлять 10—15 %, а в 1 М раствор КОН около 20 %.

Разрушение кристаллической решетки алюминиевых минералов обжигом способствует увеличению их химической активности. Исследованиями установлено, что при обжиге крупнокристаллического гиббсита при 300 °С резко увеличивается поверхность его зерен. Так, по данным Г. П. Гопиенко и других исследователей удельная поверхность обожженного при 350 °С гиббсита увеличивается до 120 м<sup>2</sup>/г вместо 0,2 м<sup>2</sup>/г в исходном состоянии. По Г. Н. Бушинскому это число еще больше — 273 м<sup>2</sup>/г. Обожженный при указанной температуре гиббсит представлен в основной массе низкотемпературным, находящимся в стадии кристаллизации оксидом алюминия ( $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Изучение растворимости обожженного при 300—325 °С гиббсита в разбавленных соляной и серной кислотах, гидроксиде калия показало, что химическая активность обожженных при той же температуре других алюминиевых минералов не изменилась. Удалось подобрать условия наиболее полного растворения крупнокристаллического гиббсита в присутствии других минералов. Данные исследования рентгенометрическим методом и ИКС чистых образцов минералов и проб бокситов показали, что после обжига при 300—325 °С гиббсит полностью разрушается, превращаясь в аморфную фазу. При обработке обожженных бокситов, например при нагревании в течение 2 ч в 2,5 М растворе HCl, гиббсит извлекался полностью, каолинит 2,9—10,0 %, диаспор 2,5 % и бёмит 3,6 %.

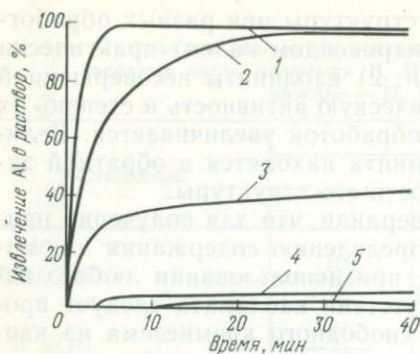


Рис. 10. Растворение алюминиевых минералов в азотнокислом растворе фторида аммония.

1 — гиббсит; 2 — каолинит; 3 — бёмит; 4 — диаспор; 5 — кварц

как из краснооктябрьских лишь 23—30%. Согласно данным рентгенометрического, оптического анализов и ИКС, исследуемые пробы чадобецких бокситов представлены тонкодисперсными разностями минералов алюминия и железа; каолинит в них имеет несовершенную кристаллическую структуру. В пробах краснооктябрьских бокситов наряду с тонкодисперсными разновидностями наблюдаются хорошо раскристаллизованные разности гиббсита; каолинит — разный: с неупорядоченной и совершенной структурой. Высоких результатов по обогащению чадобецких бокситов не удалось получить, а для краснооктябрьских были получены достаточно хорошие результаты. Следовательно, высокий процент извлечения каолинита из руды в селективные растворители гиббсита характерен для очень тонкодисперсных, труднообогатимых руд.

Перспективным избирательным растворителем следует считать фторид аммония (рис. 10), ранее предложенный М. Н. Федоровой для удаления хлоритов из железных руд.

Экспериментальные данные указывают на то, что новый растворитель может избирательно растворять гиббсит, каолинит в присутствии диаспора, корунда, кварца. Особенно привлекательна возможность полного растворения каолинита в присутствии кварца. Предварительным обжигом пробы при 500—550 °С обеспечивается также полное растворение бёмита в тех же условиях, но следует учитывать, что растворимость диаспора повышается до 15%.

Эти результаты представили значительный интерес для дальнейшего развития фазового анализа бокситов, так как практика изучения их вещественного состава вскрыла новые характерные особенности. Во-первых, вредная кремнеземсодержащая примесь — каолинит — встречается в настоящее время значительно чаще и в большом количестве. Во-вторых, в бокситах обычно содержится не более трех алюминиевых минералов, причем характерны такие

Проверкой на рудах установлено, что результаты определения гиббсита по данной методике анализа не зависят от исходной крупности его. Таким образом, при наличии в бокситах крупнокристаллического гиббсита этот метод дает более надежные и устойчивые результаты.

Количество каолинита, перешедшего в раствор вместе с гиббситом, в определенной мере является дополнительной характеристикой состояния этого минерала в руде и качества бокситов в целом. Так, из чадобецких бокситов при избирательном растворении гиббсита попутно извлекается 50—71% каолинита, тогда

сочетания: гиббсит — каолинит — корунд, гиббсит — каолинит — диаспор, гиббсит — каолинит — бёмит. Следовательно, разработка методики наиболее рационального метода определения каолинита становится особенно актуальной. В-третьих, в заметных количествах встречается кварц, являющийся вредной примесью в бокситах, что сделало необходимым контроль за его содержанием; включение этого определения также было желательно осуществить в наиболее удобном варианте анализа.

В связи с этим была разработана новая методика химического фазового анализа с применением в качестве растворителя алюминиевых минералов фторида аммония, учитывающая специфику состава бокситов. Например, при анализе гиббсит-каолинитовых бокситов методика заключается в следующем.

Исходную пробу обрабатывают азотнокислым раствором фторида аммония, при этом в раствор переходит оксид алюминия гиббсита и каолинита; нерастворимый остаток обрабатывают содой для перевода в раствор геля свежевыпавшей кремнекислоты и определяют в остатке содержание оксида алюминия и кремнезема; кремнезем остатка относят на кварц, оксид алюминия — на корунд. Содержание кремнезема каолинита находят по разности между общим содержанием кремнезема и кварца. Умножая полученное значение на коэффициент 0,85, получают содержание оксида алюминия каолинита; содержание оксида алюминия гиббсита находят по разности между оксидом алюминия, определенным в растворе фторида аммония и оксидом алюминия каолинита.

Для оценки точности анализов по предлагаемой методике были выполнены контрольные анализы двух смесей алюминиевых минералов и кварца. В табл. 10 приведены средние значения 6 параллельных анализов для каждой пробы. При данном соотношении минералов в смесях относительное стандартное отклонение составило (в %): для гиббсита около 1, каолинита около 3, корунда 2—6, кварца 2—6. Кроме того, для проверки воспроизводимости анализа выполнены параллельные анализы двух проб гиббсит-каолинитовых бокситов, содержащих (в %): гиббсита 23—26, каолинита 8—10, корунда 1—2, кварца 1—2. Относительные стандартные отклонения от средних значений составили (в %): для гиббсита 1—2, каолинита 3—6, корунда 10—13, кварца 3—8.

Таким образом, на примере анализа гиббсит-каолинитовых бокситов (с одновременным контролем содержания кварца) была получена вполне приемлемая точность определений. Сама методика анализа проста и обеспечивает быстрое выполнение определений.

С целью раздельного определения алюмосиликатов в шамозитовых бокситах изучено взаимодействие с шамозитом, монтмориллонитом и каолинитом ряда неорганических и органических растворителей (табл. 11). Установлено, что из этих силикатов наиболее легкорастворимый минерал в кислотах — шамозит, причем фактором, определяющим скорость и полноту растворения, является не столько концентрация растворителя, сколько температура обработки.

Результаты проверки фторидной методики фазового химического анализа на смесях минералов и бокситах

Состав смеси	Содержание компонента, %	Содержание $Al_2O_3$									Кварц, %						
		Гипбсит			Каолинит			Корунд			Взято	Получено	Отн. ст. откл.				
		Взято	Получено	Отн. ст. откл.	Взято	Получено	Отн. ст. откл.	Взято	Получено	Отн. ст. откл.							
Гипбсит	40,0	24,60	24,48 $\pm 0,22$	0,009													
Каолинит	40,0				15,52	15,40 $\pm 0,31$	0,020										
Корунд	10,0							9,39	9,40 $\pm 0,27$	0,020							
Кварц	10,0										9,89	10,06 $\pm 0,22$	0,022				
Гипбсит	30,0	18,40	18,57 $\pm 0,20$	0,011													
Каолинит	20,0				7,76	7,48 $\pm 0,26$	0,034										
Корунд	2,0							1,87	1,97 $\pm 0,12$	0,061							
Кварц	3,0										2,95	3,05 $\pm 0,19$	0,062				

Отн. ст. откл.— относительное стандартное отклонение.

Результаты опытов по растворению алюмосиликатов

Растворитель, условия обработки	Извлечено алюминия в раствор, %			
	Шамозит	Монтмориллонит	Каолинит-1	Каолинит-2
10 %-ная HCl 1 ч, 20 °C	14,5	4,5	—	1,5
10 %-ная HCl 30 мин, 90 °C	96,5	28,3	—	9,3
7 %-ная HCl, 5 мин, 100 °C	98,8	35,9	3,5	11,3
5 %-ная HNO <sub>3</sub> , 20 мин, 100 °C	91,7	15,5	2,2	5
5 %-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20 мин, 100 °C	95,3	39,4	4,6	9,9
2 %-ная винная кислота, 10 мин, 100 °C	39,1	7,5	—	—
5 %-ная лимонная кислота, 30 мин, 100 °C	84,5	30,4	—	—
10 %-ная уксусная кислота, 10 мин, 100 °C	16,3	1,5	—	—
10 %-ный ЭДТА в 2,5 %- ной уксусной кислоте, 30 мин, 100 °C	49,4	12,5	—	—

В качестве избирательного растворителя шамозита была использована соляная кислота. Изучение влияния концентрации соляной кислоты на растворимость шамозита показало, что для полного растворения последнего достаточно обработка 7 %-ным раствором соляной кислоты в течение 5 мин при температуре кипения. В этих условиях в раствор из бёмита переходит 1 % оксида алюминия, из каолинита — 3—11 %, из монтмориллонита — 35 %.

Следовательно, в шамозитовых бокситах можно проводить раздельное количественное определение оксида алюминия при совместном присутствии только трех алюминиевых минералов — шамозита, каолинита и бёмита. Монтмориллонит мешает раздельному определению шамозита и каолинита, так как значительная часть его растворяется совместно с шамозитом.

На шамозитовых бокситах был опробован метод удаления индивидуализированных оксидов и гидроксидов железа с использованием ронгалита. Установлено, что монтмориллонит, каолинит и бёмит практически не растворяются данным реагентом. Из шамозита железо (II) не переходит в раствор. Железо (III), оксид алюминия, кремнезем переходят в раствор лишь из образцов шамозита с нарушенной структурой — «окисленного» шамозита. Однако оптические свойства, дифрактограмма и термограмма минерала после такой обработки практически не меняются. Очевидно, частичное растворение алюминия, кремнезема и железа происходит в результате разложения дефектной решетки шамозита.

Шамозит — минерал непостоянного химического состава, поэтому при анализе шамозитовых бокситов нового месторождения особенно важно предварительно выделить монофракцию шамозита с целью уточнения его состава и химических свойств. Последнее обстоятельство может существенно повысить надежность результатов химических исследований алюмосиликатов. Например, для некоторых участков месторождений Среднего Тимана характерно наличие заметных количеств труднодиагностируемых физическими методами силикатных фаз, именуемых просто «рентгеноаморфная фаза». В результате химических исследований, рентгенометрического, термического, микроскопического анализов и ИК-спектроскопии исходных продуктов и нерастворимых остатков после химической обработки удалось установить, что кроме шамозита силикатная фаза представлена смесью каолинита и ожелезненного монтмориллонита, находящихся в тонкодисперсном, полуаморфном состоянии.

К. В. Подойникова и А. Т. Черный предложили метод химического фазового анализа бокситов, основанный на стадийном хлорировании алюминиевых минералов. Они исследовали кинетику реакции взаимодействия гиббсита, бёмита и каолинита с четыреххлористым углеродом при температурах от 400 до 800 °С и установили, что каждый из этих минералов реагирует при определенной температуре. Образующийся при этом хлористый алюминий раздельно возгоняется и улавливается раствором аммиака. На основании полученных данных авторы рекомендовали методику определения различных минеральных форм соединений алюминия в бокситах. В частности, эта методика была применена для анализа синтетических смесей каолинита с гиббситом, бёмитом и диаспором (табл. 12). Полученные результаты можно считать приемлемыми для первой стадии апробации методики.

Проверка этой методики анализа на железистых бокситах показала, что в присутствии больших количеств железа образование хлорида алюминия значительно замедляется. Для таких проб бокситов авторы рекомендуют предварительно растворять основную массу окислов железа в 10 %-ной соляной кислоте. При этом воз-

Таблица 12  
Результаты анализа стадийной хлоридовозгонной синтетических смесей

Состав смеси	Содержание $Al_2O_3$ , %							
	Гиббсит		Бёмит		Диаспор		Каолинит	
	Взято	Получено	Взято	Получено	Взято	Получено	Взято	Получено
Гиббсит — каолинит	28,21	27,02					20,36	21,27
Бёмит — каолинит			35,05	32,15			19,18	20,96
Диаспор — каолинит					38,89	39,58	18,58	19,01

можно значительное растворение алюминиевых минералов, в первую очередь гиббсита. На основании последних исследований по обезжелезнению бокситов следует рекомендовать проводить предварительную обработку боксита растворами дитионита или ронгалита, так как в этом случае степень растворения алюминиевых минералов может быть значительно снижена. Таким образом, несмотря на то что метод стадийного разложения тетрауглеродхлоридом еще не проверен достаточно широко, он может представить практический интерес. Вполне возможно, что при изучении состава некоторых бокситов будет целесообразно сочетать хлоридовозгонку с избирательным растворением.

### **МЕТОДИКИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА БОКСИТОВ**

Вещественный состав бокситов разнообразен, что может иметь существенное значение для выбора наиболее правильной методики фазового анализа. Поэтому химический фазовый анализ должен производиться на основании качественного минералогического, термического или рентгеновского анализов.

На рис. 11 приведена схема качественного рентгенохимического анализа, разработанная и внедренная Л. С. Рудашевским (ВАМИ).

При полном осуществлении схемы проводятся предварительные обработки бокситов соляной кислотой, диоксидом натрия и алюминатным раствором с каустическим модулем, равным 3,5. В результате комбинирования таких обработок в нерастворимых остатках резко повышается концентрация определенных минералов, что способствует лучшей диагностике их при последующем рентгеновском анализе. Опыт применения этой методики подтвердил целесообразность комплексного изучения состава бокситов.

### **Определение минеральных форм соединений алюминия**

Первоначально излагается методика полного фазового анализа для бокситов сложного состава (рис. 12). К этой категории относятся бокситы, в которых могут присутствовать одновременно гиббсит, бёмит, диаспор, корунд, каолинит в массовых количествах примерно одного порядка. При наличии в пробе каолинита в значительно большем количестве, чем гиббсита и бёмита, необходимо в найденные содержания оксида алюминия этих минералов вносить соответствующие поправки.

Далее излагаются методики анализа для различных типов бокситов (гиббсит-, диаспор-, бёмит-каолинитовых).

#### **Бокситы сложного состава**

Определение оксида алюминия гиббсита. Оксид алюминия гиббсита можно определять солянокислым и щелочным методами. Если в боксите содержание бёмита незначительно, то можно также применять сернокислый метод.

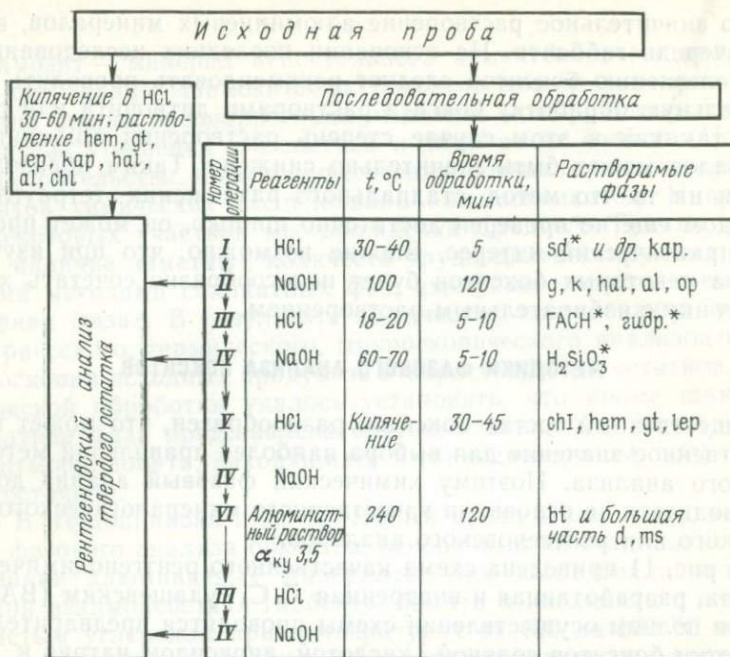


Рис. 11. Схема качественного рентгенохимического фазового анализа.

Концентрация HCl — 10—12 %, NaOH — 19—26 %.  
 hem — гематит, gt — гётит, lep — лепидокрокит, кар. — карбонаты, hal — галлуазит, al — аллофан, chl — хлориты, sd — сидерит, g — гиббсит, k — каолинит, op — опал, ГАСН — гидроалюмосиликаты натрия, гидр. — гидрогранаты, bt — бемит, d — диаспор, ms — мусковит,  $\alpha_{ку}$  — каустический модуль раствора.

\* Цель обработки — только растворение указанных фаз

**Солянокислый метод.** Навеску пробы боксита 1 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл нагретой концентрированной соляной кислоты, закрывают колбу часовым стеклом, помещают на кипящую водяную баню и обрабатывают навеску в течение 2 ч, периодически перемешивая раствор. Затем в колбу добавляют 80 мл горячей воды, тщательно перемешивают суспензию и отфильтровывают нерастворимый остаток, промывают его 2 раза 2 %-ным раствором соляной кислоты, затем 3 раза горячей водой. Фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят до метки водой и определяют комплексометрическим методом содержание оксида алюминия гиббсита. Для этого аликвотную часть раствора 50—100 мл разбавляют водой до 120 мл и нейтрализуют 5 M раствором NaOH до начала выпадения гидроксидов и добавляют 20 мл NaOH. Нагревают, не доводя до кипения (80 °C), до коагуляции осадка гидроксидов железа и титана. Фильтруют через рыхлый фильтр, промывают 3 раза горячей водой. Добавляют в фильтрат 30 мл из бюретки 0,05 M раствора комплексона III, нагревают до кипения, добавляют 3—

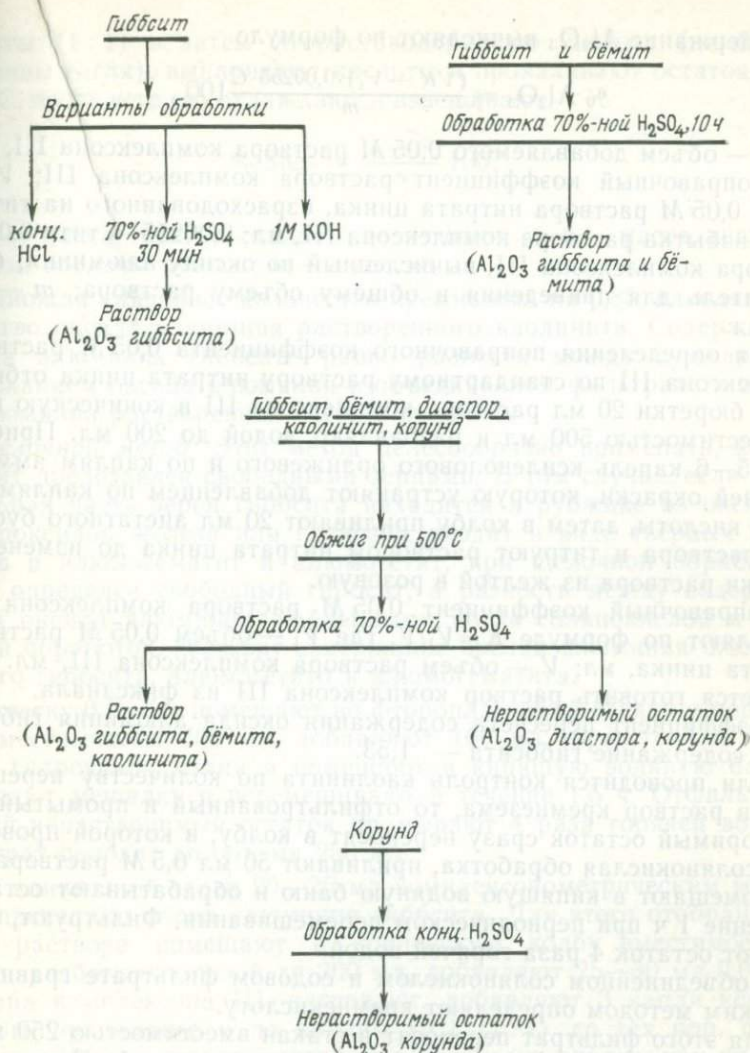


Рис. 12. Принципиальная схема полного фазового анализа алюминиевых минералов в боксите

4 капли ксиленолового оранжевого и нейтрализуют раствор соляной кислотой, прибавляя ее по каплям до перехода окраски раствора в желтый цвет, добавляют 20 мл ацетатного буферного раствора, кипятят 2—3 мин, охлаждают, прибавляют еще 3—4 капли ксиленолового оранжевого и избыток комплексона III оттитровывают раствором 0,05 М нитрата цинка до изменения окраски раствора из желтой в розовую\*.

\* Ацетатный буферный раствор (рН=5,5): 250 г ацетата натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл, растворяют в воде, приливают 20 мл уксусной кислоты и доливают водой до метки.

Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вычисляют по формуле

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(VK - V_1) \cdot 0,00255 \cdot C}{m} 100,$$

где  $V$  — объем добавляемого 0,05  $M$  раствора комплексона III, мл;  $K$  — поправочный коэффициент раствора комплексона III;  $V_1$  — объем 0,05  $M$  раствора нитрата цинка, израсходованного на титрование избытка раствора комплексона III, мл; 0,00255 — титр 0,05  $M$  раствора комплексона III, вычисленный по оксиду алюминия;  $C$  — множитель для приведения к общему объему раствора;  $m$  — навеска, г.

Для определения поправочного коэффициента 0,05  $M$  раствора комплексона III по стандартному раствору нитрата цинка отбирают из бюретки 20 мл раствора комплексона III в коническую колбу вместимостью 500 мл и разбавляют водой до 200 мл. Прибавляют 5—6 капельксиленолового оранжевого и по каплям аммиак до синей окраски, которую устраняют добавлением по каплям соляной кислоты, затем в колбу приливают 20 мл ацетатного буферного раствора и титруют раствором нитрата цинка до изменения окраски раствора из желтой в розовую.

Поправочный коэффициент 0,05  $M$  раствора комплексона III вычисляют по формуле  $K = V_1/V$ , где  $V_1$  — объем 0,05  $M$  раствора нитрата цинка, мл;  $V$  — объем раствора комплексона III, мл. Допускается готовить раствор комплексона III из фиксанала.

Коэффициент пересчета содержания оксида алюминия гиббсита на содержание гиббсита — 1,53.

Если проводится контроль каолинита по количеству перешедшего в раствор кремнезема, то отфильтрованный и промытый нерастворимый остаток сразу переносят в колбу, в которой проводилась солянокислая обработка, приливают 50 мл 0,5  $M$  раствора соды, помещают в кипящую водяную баню и обрабатывают остаток в течение 1 ч при периодическом перемешивании. Фильтруют, промывают остаток 4 раза горячей водой.

В объединенном солянокислом и содовом фильтрате гравиметрическим методом определяют кремнекислоту.

Для этого фильтрат переносят в стакан вместимостью 250 мл и содержимое стакана упаривают до влажных солей. Приливают 20 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивают стеклянной палочкой, добавляют 5 мл раствора желатина (20 г/л), снова перемешивают и выдерживают раствор в течение 5 мин. Затем добавляют 40—45 мл горячей воды, перемешивают, нагревают (не доводить до кипения) до полного растворения солей и через 2—3 мин фильтруют раствор через неплотный беззольный фильтр, промывают осадок 3 раза 1%-ным горячим раствором  $\text{HCl}$  и 3 раза горячей водой. Фильтрат сохраняют.

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, высушивают и прокалывают при 900 °С до постоянной массы. Для проверки чистоты полученного осадка кремнезема прокаленный остаток смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 2—3 капли серной

кислоты (1:1) и затем фтористоводородную кислоту (не более половины тигля), выпаривают кислоты и прокаливают остаток при 900 °С, после чего его охлаждают и взвешивают.

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{a-b}{m} 100,$$

где  $a$  — масса тигля с осадком до отгонки, г;  $b$  — масса тигля с осадком после отгонки, г;  $m$  — навеска, г.

Умножая найденное количество кремнезема на 0,85, находят количество оксида алюминия растворенного каолинита. Содержание оксида алюминия гиббсита равно разности между суммарным содержанием оксида алюминия в объединенном фильтрате и оксида алюминия растворенной части каолинита.

*Щелочной метод.* Этот метод целесообразно применять, когда гиббсит представлен свободными зернами. В том случае, если значительная часть зерен гиббсита находится в рубашке из оксидов и гидроксидов железа или глинозем входит в виде твердых растворов в алюмогематит и алюмогётит, при щелочной обработке будет определен свободный гиббсит, а разность между содержаниями оксида алюминия, найденными после солянокислой и щелочной обработок, составит содержание оксида алюминия ожелезненного гиббсита, алюмогётита и алюмогематита.

Навеску 0,5—1 г помещают во фторопластовый стакан с мешалкой вместимостью 300 мл, добавляют 100 мл горячего 1 М раствора гидроксида калия и помещают в кипящую водяную баню. Включают мешалку и перемешивают в течение 1,5 ч. Отфильтрованный нерастворимый остаток промывают 4 раза горячей водой. Фильтрат доводят до объема 250 мл.

Из аликвотной части 20—25 мл комплексонометрическим методом определяют оксид алюминия гиббсита. Для этого отобранную часть раствора помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, разбавляют водой до 200 мл, добавляют 25—30 мл 0,05 М раствора комплексона III, нагревают, добавляют 3 капли силенолового оранжевого и по каплям HCl (1:1) до тех пор, пока окраска раствора станет желтой, и далее ведут анализ, как указано выше.

Если поведение каолинита контролируется по кремнекислоте, щелочный раствор нейтрализуют соляной кислотой по универсальной индикаторной бумаге, добавляют избыток соляной кислоты (1:3) 43 мл и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл. Доводят раствор водой до метки и перемешивают. Затем в мерную колбу вместимостью 100 мл (одновременно в работе не более 6 проб) отбирают аликвотную часть 10 мл, прибавляют 50 мл воды, 5 мл 5 %-ного молибденовокислого аммония и дают постоять 10 мин для созревания окраски желтого комплекса кремнемолибденовой гетерополикислоты. Затем прибавляют 5 мл 10 %-ной винной кислоты и через 1—2 мин 20 мл метолсульфитного вос-

становителя\*. После прибавления каждого реактива раствора перемешивают. Добавляют воды до метки и оставляют на 2 ч для полного перехода желтого комплекса в синий. Окраска восстановленного комплекса устойчива не менее 1 сут. Затем измеряют оптическую плотность с красным светофильтром ( $\lambda=640$  нм) в кюветах шириной 0,5—1 см.

Устанавливают по раствору холостой пробы, проведенной через все стадии анализа, нулевую точку прибора и измеряют оптическую плотность анализируемых растворов.

Содержание оксида кремния вычисляют по формуле

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{xy}{am} 100,$$

где  $x$  — количество  $\text{SiO}_2$ , найденное по калибровочному графику, г;  $y$  — разведение, мл;  $a$  — аликвотная часть, мл;  $m$  — навеска, г.

При прямом фотометрировании измерения производят относительно холостой пробы, проведенной через все стадии анализа, при дифференциальном — относительно одного из стандартных растворов, наиболее близкого по окраске к испытуемому. Оптимальная область измерения оптической плотности лежит в пределах 0,08—0,25.

Стандартный раствор  $\text{SiO}_2$ . 0,1 г  $\text{SiO}_2$  марки х. ч., прокаленной при 1000 °С, сплавляют с 6 г смеси соды и буры (2:1). Сплав помещают в сосуд из полимерного материала, приливают 200 мл горячей воды и оставляют на ночь. Переводят раствор в мерную колбу на 1000 мл, сразу прибавляют 200 мл  $\text{HCl}$  (1:3) при перемешивании. По охлаждению разбавляют водой до метки. 1 мл раствора содержит 0,0001 г  $\text{SiO}_2$  (100 мкг). Растворы можно хранить в течение 2 лет как в стеклянной, так и в полиэтиленовой посуде.

В мерные колбы вместимостью 100 мл из микробюретки отбирают стандартный раствор кремнезема от 0,5 до 5 мл и добавляют холостого раствора до 10 мл, прибавляют 50 мл воды, 5 мл 5 %-ного молибденовокислого аммония и дают постоять 10 мин для созревания окраски желтого комплекса кремнемолибденовой гетерополиоксидной кислоты. Затем прибавляют 5 мл 10 %-ной винной кислоты и через 1—2 мин добавляют 20 мл метолсульфитного восстановителя. Добавляют воды до метки, перемешивают и оставляют на 1 ч для полного перехода желтого комплекса в синий. Затем измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с красным светофильтром ( $\lambda=640$  нм) в кюветах шириной 0,5—1 см. По полученным данным строят калибровочную кривую, выражающую зависимость оптической плотности от концентрации кремнезема в растворе.

Умножая найденное количество кремнезема на 0,85, находят количество оксида алюминия каолинита. Содержание оксида алюминия гиббсита находят по разности между оксидом алюминия щелочной вытяжки и оксидом алюминия перешедшего в раствор каолинита.

\* Растворяют 6,5 г безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 10 г метола в 500 мл воды. Раствор сохраняют в темной полиэтиленовой посуде не более 8 дней.

Определение оксида алюминия, алюмогётита, алюмогематита. Нерастворимый остаток после 1 М КОН обрабатывают отбеливателем с цитратом натрия (см. стр. 85). После разрушения смесью азотной и серной кислот органического вещества из всего объема фильтрата определяют комплексометрическим методом оксид алюминия, тесно связанный с оксидами железа. В случае присутствия в руде гематита, обработку отбеливателем повторяют 2—3 раза.

Определение оксида алюминия гиббсита и бёмита. Навеску пробы 1 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 100 мл и добавляют 25 мл 12 М серной кислоты\*. Колбу закрывают часовым стеклом, помещают на кипящую водяную баню и обрабатывают навеску в течение 10 ч при периодическом перемешивании. Затем в колбу добавляют 50 мл горячей воды, тщательно перемешивают и фильтруют. Нерастворимый остаток промывают 2 раза горячим 2 %-ным раствором серной кислоты и 3 раза горячей водой. При такой обработке в раствор переходит полностью оксид алюминия гиббсита и бёмита.

Фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят водой до метки, перемешивают. Отбирают аликвоту 20—25 мл в колбу вместимостью 500 мл и далее определяют суммарное содержание оксида алюминия гиббсита и бёмита комплексометрическим методом, как указано выше.

Содержание оксида алюминия бёмита определяется по разности между содержанием оксида алюминия в сернокислом растворе и найденного отдельно одним из вышеуказанных методов оксида алюминия гиббсита.

Коэффициент пересчета содержания оксида алюминия бёмита на содержание бёмита — 1,18.

Определение оксида алюминия каолинита и диаспора. Навеску пробы 0,5—1 г помещают в фарфоровый тигель и обжигают при 500 °С до постоянной массы. Обожженную навеску количественно переносят в плоскодонную колбу вместимостью 100 мл и приливают 25 мл 12 М серной кислоты. Колбу закрывают часовым стеклом, помещают на кипящую водяную баню и обрабатывают навеску в течение 4 ч при периодическом перемешивании.

По окончании обработки в колбу добавляют 50 мл горячей воды, хорошо перемешивают и фильтруют. Нерастворимый остаток промывают на фильтре 2 раза горячим 2 %-ным раствором серной кислоты, затем горячей водой. Неразложившийся остаток переносят вместе с фильтром в ту же колбу, прибавляют 100 мл 0,5 М раствора карбоната натрия и обрабатывают в течение 1 ч в кипящей водяной бане. При этом происходит полное растворение осадка кремнезема, образовавшегося при разложении каолинита. Фильтруют, промывают нерастворимый остаток 3 раза горячей водой и сохраняют его для дальнейшего анализа.

\* К 100 мл воды добавляют 130 мл концентрированной серной кислоты.

В объединенном фильтрате — серноокислом и содовом — определяют содержание кремнезема. Для этого фильтрат переносят в стакан на 250 мл, нагревают и выпаривают до паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют в стакан 100 мл воды, нагревают до растворения солей и фильтруют через беззольный фильтр «белая лента», промывают остаток 3—5 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель и далее заканчивают определение кремнезема, как описано выше.

Умножая содержание кремнезема на коэффициент 0,85, рассчитывают содержание оксида алюминия каолинита. Умножая содержание кремнезема каолинита на 2,15, получают содержание каолинита.

При отсутствии корунда в пробе оксид алюминия в нерастворимом остатке соответствует диаспору.

Для определения оксида алюминия диаспора фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют, добавляют в тигель 3—5 г соды с бурой в отношении 2 : 1 и сплавляют при 900—1000 °С в течение 15—20 мин. Сплав выщелачивают соляной кислотой (1 : 3), раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, отбирают аликвотную часть 50 мл и определяют содержание оксида алюминия диаспора, как описано выше.

При наличии корунда дополнительно определяют из отдельной навески содержание его. В этом случае содержание оксида алюминия диаспора равно разности суммарного содержания оксида алюминия в нерастворимом остатке и содержания корунда.

Определение оксида алюминия корунда. Навеска 3—5 г обрабатывается в стакане 50 мл концентрированной серной кислоты в течение 4 ч при нагревании до густых паров серной кислоты. После полного охлаждения стакана к остатку добавляют 100 мл воды. Хорошо прогревают, отфильтровывают и промывают нерастворимый остаток 3 раза водой, подкисленной серной кислотой, а затем чистой горячей водой. Все алюминиевые минералы бокситовой породы, кроме корунда, переходят в раствор. В нерастворимом остатке определяют оксид алюминия корунда.

#### Гиббсит-каолинитовые бокситы

0,5—1 г боксита обрабатывают 100 мл 1 %-ного фторида аммония в 2,5 М азотной кислоте в течение 30 мин при температуре кипения. Отфильтровывают раствор от нерастворимого остатка, промывая последний 3 раза горячей водой.

Нерастворимый остаток вместе с фильтром переносят в колбу, в которой проводилась обработка фторидом аммония, заливают 100 мл 0,5 М раствора соды и выдерживают в течение 1 ч в кипящей водяной бане. Раствор отфильтровывают, осадок на фильтре тщательно промывают горячей водой. В фильтрате кремнезем не определяют, так как часть его теряется при обработке фторидом аммония за счет образования летучего  $\text{SiF}_4$ . Фильтр с нерастворимым остатком помещают в платиновый тигель, сушат, озоляют,

добавляют 3 г соды с бурой при отношении 2 : 1 и сплавляют при 900—1000 °С в течение 15—20 мин. Поскольку в нерастворимом остатке, как правило, остается мало кремнезема и оксида алюминия, кремнезем остатка следует определять колориметрически по окраске восстановленной формы кремнемолибденовой кислоты, а оксид алюминия комплексонометрически из большой аликвотной части. Для этого по охлаждении сплава тигель и крышку помещают в стакан из тефлона или фторопласта-4 и приливают не менее 100 мл кипящей воды. Перемешивают содержимое стакана пластмассовой палочкой. Можно оставить стакан со сплавом на ночь. После разложения сплава в стакан приливают 100 мл HCl (1 : 3). Когда гидроксиды растворятся, содержимое стакана переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят водой до метки и из аликвотной части 10 мл определяют кремнезем, как описано на стр. 77.

Кремнезем остатка относят на кварц. Содержание кремнезема каолинита вычисляют по разности между общим содержанием кремнезема и содержанием кремнезема кварца. Умножая кремнезем каолинита на фактор 0,85, получают содержание оксида алюминия каолинита. Далее в аликвотной части раствора 250 мл определяют оксид алюминия и относят его на корунд.

Как показали результаты анализа большого числа проб гиббситовых бокситов, содержание корунда в них не превышает 2 %. Поэтому, если в нерастворимом остатке содержание оксида алюминия окажется выше 2 %, рентгеновским или минералогическим анализом следует выяснить минеральный состав остатка.

Содержание оксида алюминия гиббсита находят по разности между общим содержанием оксида алюминия и суммой оксидов алюминия каолинита и корунда.

### Диаспор-каолиновые бокситы

Навеску боксита 1 г помещают в колбу, заливают 100 мл 1 %-ного раствора фторида аммония в 2,5 M азотной кислоте; содержимое колбы нагревают до кипения и кипятят в течение 30 мин. Отфильтровывают, промывают 3 раза горячей водой. В фильтрате определяют оксид алюминия каолинита.

Для этого фильтрат переводят в стакан, добавляют 20 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) и упаривают до выделения паров серной кислоты, охлаждают, выщелачивают водой до растворения солей и переносят содержимое стакана в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки водой, отбирают аликвоту 50 мл и определяют оксид алюминия (см. стр. 74).

Содержание оксида алюминия диаспора рассчитывают по разности между общим содержанием оксида алюминия и оксида алюминия каолинита или определяют ее в нерастворимом остатке. При высоком содержании диаспора, в полученное содержание оксида алюминия каолинита вносят поправку, учитывающую частичное

растворение диаспора (7 %) при обработке пробы фторидом аммония.

Если требуется определить кварц, нерастворимый остаток после  $\text{NH}_4\text{F}$  обрабатывают 100 мл 0,5 М раствора соды для удаления кремнекислоты каолинита, как указано выше. Кремнезем конечного нерастворимого остатка относят на кварц.

При наличии в пробе корунда и гиббсита их определяют из отдельных навесок.

#### **Бёмит-каолиновые бокситы**

Навеску боксита 1 г помещают в тигель и обжигают в муфеле в течение 2 ч при 500—550 °С. Обожженный боксит переводят в колбу и обрабатывают 100—150 мл горячего 1 %-ного раствора фторида аммония в 2,5 М растворе азотной кислоты, как указано выше. Кремнезем нерастворимого остатка относят на кварц. По разности между общим содержанием кремнезема и содержанием кварца рассчитывают содержание кремнезема каолинита и пересчитывают ее на оксид алюминия каолинита. Оксид алюминия бёмита находят по разности между общим содержанием оксида алюминия и содержанием оксида алюминия каолинита.

#### **Шамозит-каолинит-бёмитовые бокситы**

Навеску боксита 0,5—1 г обрабатывают 100—150 мл горячего 7 %-ного раствора соляной кислоты при кипячении в течение 5 мин (с момента закипания). Быстро отфильтровывают раствор от нерастворимого остатка, промывают его 3 раза горячей водой. Остаток вместе с фильтром опять переносят в колбу, в которой проводилась обработка соляной кислотой, и обрабатывают в течение 1 ч 100 мл 0,5 М раствора соды в кипящей водяной бане. Остаток отфильтровывают, промывают горячей водой. Содовый фильтрат объединяют с солянокислым. В нем определяют оксид алюминия шамозита комплексометрическим методом (см. стр. 74).

По содержанию кремнезема в нерастворимом остатке рассчитывают содержание оксида алюминия каолинита. Вносят поправку на растворимость данного минерала в 7 %-ном растворе соляной кислоты (10 %). Содержание оксида алюминия бёмита находят по разности между общим содержанием оксида алюминия и суммарным содержанием оксида алюминия шамозита и каолинита.

#### **Определения минеральных форм соединений железа [41]**

Определение железа гематита и магнетита. При наличии в боксите легкорастворимых железосодержащих силикатов навеску 0,5—2 г помещают в стакан вместимостью 100 мл и обрабатывают 20 мл 2,5 М раствора азотной кислоты, содержащего 1 % фторида аммония и 2 % бихромата калия, в течение 3 мин при кипячении. Нерастворимый остаток осторожно отфиль-

травявают, удерживая на дне стакана при помощи магнита Сочнева магнитную фракцию.

Немагнитную фракцию промывают на фильтре 3 раза 0,5 М раствором азотной кислоты, затем горячей водой до исчезновения желтой окраски бихромата калия. Фильтр сжигают и в остатке определяют железо, соответствующее гематиту.

Магнитную фракцию переносят на часовое стекло диаметром 8,5 мм, глубиной 5—7 мм или неглубокую плоскую кювету глубиной 5—7 мм. Стекло или кювету наполняют до краев водой и покрывают плоским стеклом, на которое помещают магнит Сочнева (IV полюс).

К плоскому стеклу для удержания магнита Сочнева приклеиваются полоски губчатой резины. Не открывая магнит Сочнева от стекла, поднимают его вместе с магнитной фракцией, которая представляет собой чистый магнетит. Перечистку магнитной фракции повторяют 2—3 раза.

Сепарацию магнетита проводят в двух параллельных навесках. Одну навеску обрабатывают 50—60 мл концентрированной HCl с 2 г соды в течение 25 мин при температуре кипения. Раствор вместе с остатком переносят в колбу вместимостью 500 мл, разбавляют холодной водой до 250 мл, добавляют 10 мл смеси равных объемов, разведенных 1 : 1 серной и фосфорной кислот, 5—7 капель индикатора дифениламина или дифениламинсульфоната натрия и оттитровывают железо (II) 0,05 М раствором  $K_2Cr_2O_7$ . Другую навеску обрабатывают одной концентрированной HCl без соды. По окончании обработки разбавляют водой до 150 мл, фильтруют. В фильтрате добавлением нескольких капель  $H_2O_2$  окисляют железо (II) и определяют общее растворимое железо комплексометрическим методом [46]. По количеству  $C_1$  железо (II), определенного в магнитной фракции, рассчитывается магнетитовое железо  $C$  по формуле  $C = KC_1$ . Обычно  $K$  равно 3, но в том случае, когда в структурной ячейке магнетита отмечается повышенное содержание железа (III), коэффициент  $K$  бывает несколько больше трех. Как правило, оксимагнетит в пробах встречается редко, поэтому избыточное железо (III) в магнитной фракции следует отнести за счет окисленных железных минералов (гематита, маргита), частично увлекаемых в магнитную фракцию.

В тех случаях, когда магнетит в руде находится в сростках с сидеритом или в руде имеются примеси металлического железа, перед магнитной сепарацией пробу обрабатывают 10 %-ным раствором уксусной кислоты в течение 30 мин при слабом кипячении ( $T : Ж = 1 : 200$ ) или 6 %-ным раствором хлорного железа при слабом кипячении в течение 1 ч ( $T : Ж = 1 : 20$ ).

Определение железа магнетита. Навеску боксита 0,5—2 г помещают в стакан 100 мл и обрабатывают 20 мл 2,5 М раствора азотной кислоты в течение 2 ч при температуре 50—55 °С. Растворение ведут при периодическом перемешивании. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают водой до полного удаления азотной кислоты. После этого фильтр с остатком переносят

в тот же стакан, где проводилась обработка азотной кислотой, добавляют 40 мл смеси (1 : 1) фосфорной и серной кислот. Стакан прикрывают крышкой с прорезью для мешалки и трубки, подводящей  $\text{CO}_2$ , и обрабатывают в течение 1 ч при температуре 50—55 °С в токе углекислого газа.

После обработки в растворе определяют железо (II), соответствующее магнетиту. Содержимое стакана переносят в коническую колбу на 500 мл вместе с нерастворимым остатком, общий объем раствора доводят до 250—300 мл, добавляют 30 мл соляной кислоты, 12 мл смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и титруют железо (II) бихроматом калия в присутствии индикатора дифениламинсульфоната натрия.

Полученное железо (II)  $C_1$  (в %) пересчитывают на магнетитовое железо  $C$  по формуле  $C = KC_1$ .

Определение железа сидерита. Навеску пробы 0,5—2 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 150—200 мл 4—6 %-ного раствора уксусной кислоты. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями, пропускают ток углекислоты из баллона или аппарата Киппа, устанавливают на 2 ч на кипящей водяной бане и периодически перемешивают. Содержимое колбы охлаждают, не прекращая тока углекислоты. Отстоявшуюся пробу быстро фильтруют через воронку Бюхнера или Шотта без переноса на фильтр остатка. Остаток вместе с фильтром вновь заливают уксусной кислотой и повторяют цикл обработки. Раствор, содержащий железо (II) сидерита, подкисляют 30 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 12 мл смеси из равных объемов разбавленных 1 : 1 фосфорной и серной кислот, 5—7 капель индикатора диметилсульфоната натрия и титруют 0,05 М раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Обработку нерастворимого остатка повторяют до тех пор, пока в последнем цикле в растворе уксусной кислоты не окажется меньше 0,1 % железа. Обычно достаточно 2—3 циклов обработок. Определению сидерита мешают лептохлориты и шамозит. Присутствие их в пробах ведет к получению завышенных результатов.

Определение железа гидроксидов в присутствии гематита [40]. В стаканчик берут 0,5—1 г руды, прибавляют 0,10 г соли Мора и 10 мл фосфорной кислоты (1 : 1). Содержимое стаканчика перемешивают в течение 1 ч 45 мин при 50°. Нерастворившуюся часть руды отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают горячей водой до отрицательной реакции на железо. К фильтрату прибавляют 25 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают почти до кипения, железо восстанавливают хлористым оловом и далее, как обычно, титруют раствором бихромата калия. Из найденного в фильтрате количества железа вычитают 0,0142 г (количество железа, заключающееся в прибавленных 0,10 г соли Мора) и получают количество железа, относящееся к гидроксидам.

Определение железа шамозита\*. Навеску боксита 0,5—1 г помещают в колбу вместимостью 300 мл и заливают 150 мл горячего 5 %-ного раствора соляной кислоты, нагревают до кипения и кипятят 5 мин с момента закипания. Содержимое колбы вместе с нерастворимым остатком разбавляют холодной водой до 200 мл, быстро охлаждают, добавляют 20 мл концентрированной HCl, 12 мл смеси разбавленных 1 : 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и оттитровывают железо (II) 0,05 M раствором бихромата калия в присутствии индикатора дифениламинсульфоната натрия.

Определение растворимого железа при обесцвечивании и гибситовых бокситов. Навеску пробы 0,5—3 г (в зависимости от содержания железа) помещают в колбу на 100 мл, заливают 30—60 мл 0,5 M (6,2 %) цитрата натрия, добавляют 4,0—8,0 мл соответственно 1 M раствора NaHCO<sub>3</sub>. Колбу ставят в кипящую водяную баню, нагревают до 80 °C и добавляют 1—2 г дитионита натрия, или 2,5—5 г ронгалита или универсального эстонского отбеливателя «Лилия» и перемешивают содержимое колбы от руки в течение 1 мин и затем периодически, выдерживая колбу в течение 15—20 мин в кипящей водяной бане\*\*. Фильтруют, промывая нерастворимый остаток 2 раза горячим 0,5 M раствором карбоната натрия, затем 3 раза горячей водой. Нерастворимый остаток, представляющий собой обесцвеченный боксит, сохраняют для анализа физическими методами.

Для контроля растворения алюминиевых минералов в фильтрате определяют Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для этого фильтрат переводят в стакан, ставят на плиту, добавляют 15 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривают до выделения паров серной кислоты, добавляя в дымящий раствор по каплям HNO<sub>3</sub> до полного разрушения органического вещества. Выщелачивают водой (100—150 мл) и вновь нагревают до растворения солей. В фильтрате определяют Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> комплексонометрическим методом.

### Определение минеральных форм соединений титана

В бокситах титановые минералы могут быть представлены рутилом (TiO<sub>2</sub>), анатазом (TiO<sub>2</sub>), титаномагнетитом (FeO·TiO<sub>2</sub>), сфеном (CaO·SiO<sub>2</sub>·TiO<sub>2</sub>), лейкоксеном (TiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O). Одновременно все титановые минералы обычно не встречаются, поэтому приводимые методики предназначены для анализа наиболее распространенных сочетаний титановых минералов. В некоторых случаях достаточно определения одного, основного минерала [41].

Определение титана в виде рудных и силикатных минералов. Навеску пробы 1 г помещают в колбу вместимостью 50—100 мл, приливают 20 мл раствора HCl (2 : 1), добавляют 0,4 г NaF и нагревают содержимое колбы на кипящей водяной

\* Определение производится только в отсутствии других растворимых железосодержащих хлоритов, сидерита и магнетита.

\*\* Для полного растворения гематита необходимы 2- или 3-кратная обработка растворителем. Магнетит растворяется в незначительной степени.

бане в течение 1 ч при частом взбалтывании. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 1,5 М раствором соляной кислоты во избежание гидролиза титана.

Содержание диоксида титана в растворе соответствует сумме ильменита, титаномагнетита и сфена, а в нерастворимом остатке — рутилу (лейкоксену). При высоком содержании рутила следует вводить поправку на его растворимость, составляющую 1,6 % от его содержания.

В том случае, если в исследуемом продукте присутствуют силикатные минералы — пироксен, амфибол, гранат, обычно содержащие титан, они частично растворяются совместно с ильменитом, титаномагнетитом и сфеном. Для того чтобы их полностью перевести в раствор и оставить в чистом виде рутил, остаток от обработки переносят в платиновую чашку, добавляют 5 мл фтористоводородной кислоты, 2 мл серной кислоты, умеренно нагревают и упаривают до образования влажного осадка.

Содержимое чашки количественно переносят разбавленной соляной кислотой (2 : 1) в стакан, к раствору добавляют 1—2 мл азотной кислоты, кипятят 30 мин до растворения разрушившейся силикатной части. Затем раствор разбавляют и фильтруют. В нерастворимом остатке и в фильтрате определяют диоксид титана.

Количество диоксида титана, определенное в нерастворимом остатке, соответствует рутилу, в растворе — силикатному титану. Лейкоксен при этих условиях растворяется на 20—25 %.

Раздельное определение титана сфена и ильменита. Навеску пробы 1—2 г помещают в лодочку и восстанавливают в токе водорода при 800 °С в течение 4 ч, охлаждают, переносят в колбу вместимостью 100 мл и обрабатывают 10—25 мл 1 М раствора соляной кислоты при 50—60 °С в течение 10 мин (для растворения восстановленного железа). Диоксид титана при этом в раствор не переходит. Жидкость охлаждают (для «старения» рутиловой формы диоксида титана) и через 60 мин в колбу добавляют 20—50 мл соляной кислоты ( $d=1,19$ ) и 0,4—1,0 г NaF.

Содержимое колбы при частом взбалтывании нагревают на водяной бане в течение 1 ч, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 3 раза 1,5 М соляной кислотой. Содержание диоксида титана в растворе соответствует в основном сфену, а в нерастворимом остатке — ильмениту.

Титан рутила и титаномагнетита в найденных условиях определяются в сумме с титаном ильменита. В случае необходимости для определения титана рутила следует применять вышензложенную методику. Определение титана в титаномагнетите производится по следующей методике.

Определение титана титаномагнетита. Навеску пробы в 1—2 г, измельченную до —74 мкм, обрабатывают 10 %-ным раствором соляной кислоты в течение 6 ч на кипящей водяной бане. Отношение твердой фазы к жидкой берут для концентратов 1 : 100, для руды 1 : 50, для хвостов 1 : 25. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 5 %-ным раствором соляной

кислоты. Содержание диоксида титана в нем отвечает свободному ильмениту и другим минеральным формам, содержащимся в пробе.

Содержание диоксида титана в растворе отвечает количеству титаномагнетита, а также ильменита, представленного в пробе в виде тонкодисперсной и эмульсионной форм в магнетите, крупность зерен которого меньше 5 мкм.

Раздельное определение титана ильменита и силикатов титана. Навеску пробы 0,5—2 г помещают в колбу на 100 мл и обрабатывают соляной кислотой (1:4) при  $T:Ж = 1:100$  на кипящей водяной бане в течение 6 ч. Затем нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 3—4 раза 2 %-ным раствором HCl и 5—6 раз водой (стараясь осадок не переносить на фильтр). В фильтрате определяют титан, связанный с титаномагнетитом.

Фильтр с нерастворимым остатком переносят в фарфоровый тигель и обжигают в муфельной печи при температуре не выше 550—600 °C. После этого пробу из тигля снова помещают в ту же колбу, в которой проводилась первая обработка, прибавляют соответственно навеске 0,06—0,15 г бихромата калия из расчета получения концентрации его в растворе — 0,3 %, 0,8—2,0 г фторида аммония (из расчета 4 %) и 20—50 мл 5 M раствора азотной кислоты. Обработку проводят на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 2 %-ным раствором соляной кислоты, водой, обжигают и анализируют.

Содержание титана в нерастворимом остатке соответствует ильмениту, содержание титана в растворе — силикату.

Определение титана с фена в присутствии ильменита и титаномагнетита. Навеска пробы 1 г обрабатывается на водяной бане 50 мл концентрированной фосфорной кислоты при 95—100 °C в течение 4 ч, затем раствор разбавляется в 2 раза 10 %-ным раствором  $H_2SO_4$ , отфильтровывается и промывается 10 %-ным раствором  $H_2SO_4$ . В этих условиях происходит практически полное растворение ильменита и титаномагнетита. Титан нерастворимого остатка относят на сфен.

### Глава 3.

### НЕФЕЛИНОВЫЕ ПОРОДЫ

Нефелиновые породы являются вторым, после боксита, по значению видом алюминиевого сырья [37]. Нефелины часто образуют весьма крупные месторождения руд стабильного состава. Нефелин присутствует в значительном количестве в апатит-нефелиновых рудах Кольского полуострова. В этом случае затраты на получение

нефелинового концентрата значительно снижаются, так как осуществляется комплексное использование руд.

По сравнению с бокситами, богатые нефелиновые руды и концентраты характеризуются более низким содержанием оксида алюминия (до 30 %) при высоком содержании оксида кремния (более 40 %), но они содержат значительное количество щелочей. Возможная комплексная переработка нефелинового сырья позволяет рационально использовать все его составляющие и наряду с глиноземом получать соду, поташ, портландцемент высоких марок, сульфатостойкий цемент. Все это говорит о важности изучения вещественного состава данного вида алюминиевого сырья.

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ НЕФЕЛИНОВ

Нефелин — минерал, входящий в состав щелочных изверженных пород. Наиболее часто встречается натриевая форма нефелина  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Принятая формула нефелина не всегда соответствует фактическому химическому составу, часто  $\text{SiO}_2$  содержится в некотором избытке (до 3—10 %). Кроме того, в нем присутствует  $\text{K}_2\text{O}$ , содержание которого колеблется в пределах от 5 до 20 %, иногда  $\text{CaO}$  [24, 36, вып. 35].

В состав нефелиновых пород также входят полевые шпаты, темноцветные минералы — эгирин, магнетит и др. Очень часто встречается кварц, карбонаты и легкорастворимые фосфаты, титансодержащие минералы, флюорит, циркон и др. При большом количестве полевых шпатов существенно уменьшается содержание оксида алюминия, так как содержание его в этих минералах почти в 2 раза ниже, чем в нефелине. При наличии темноцветных минералов повышается содержание железа, которое является вредной примесью при получении глинозема из нефелинов.

Хибинские апатит-нефелиновые руды из зоны выветривания, в частности, характеризуются повышенным содержанием пироксенов, полевых шпатов и вторичных по нефелину минералов. Вторичные или «окисленные» разновидности руд представлены следующими алюмосиликатами: цеолитами (натролитом), содалитом, анальцимом, гидрослюдой, каолинитом, монтмориллонитом, шпреуштейном (тонкозернистые агрегаты различных минералов, в основном гидрослюд). Наиболее распространены гидрослюды, шпреуштейны, цеолиты. По содержанию оксида алюминия (25,0—38,5 %) они близки к нефелину и при обогащении извлекаются вместе с ним. Полевые шпаты наряду с пироксенами являются технологически вредными примесями: они беднее по содержанию оксида алюминия (18,5 %), чем нефелины. Однако по существующим схемам обогащения полевые шпаты частично выделяются в нефелиновый концентрат, разубоживая его.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВ

Руды большинства месторождений нашей страны характеризуются повышенным содержанием вредных примесей и низким содержанием оксида алюминия, поэтому они могут быть использованы только после обогащения. Из табл. 13 видно, что руды и получаемые нефелиновые концентраты должны иметь определенный состав. Ведутся непрерывно исследования по дальнейшему улучшению качества концентратов (повышение содержания оксида алюминия, снижение содержания кремнезема и железосодержащих примесей). Показана возможность получения 95 %-ных нефелиновых концентратов.

В зависимости от вещественного состава применяют [24] различные способы переработки нефелинов. В настоящее время в промышленности нефелиновые концентраты перерабатывают способом спекания при 1100—1300 °С с известняком или известью. Этот способ включает: 1) производство глинозема с получением в качестве побочных продуктов содопоташного раствора и нефелинового шлама, 2) производство цемента из нефелинового шлама. При спекании нефелинов алюминаты натрия или калия образуются почти целиком за счет щелочи, содержащейся в нефелинах.

Перспективным способом переработки нефелинов является также гидрохимический, который заключается в выщелачивании в автоклавах нефелина с каустической щелочью и известью. В этом процессе удается почти полностью перевести алюминий в раствор. Однако необходима высокая температура при выщелачивании (выше 260 °С) и высокая концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе (400—500 г/л). Известь дозируют из расчета 1,1 моль  $\text{CaO}$  на 1 моль  $\text{SiO}_2$ .

### ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА НЕФЕЛИНОВ

Основное внимание при обогащении нефелиновых пород было обращено на разработку технологии извлечения нефелина из хибинских апатито-нефелиновых руд. В соответствии с этим наи-

Таблица 13  
Требования к качеству нефелиновой руды и концентрата

Компонент	Содержание, %	
	Руда	Концентрат
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Не менее 22,5	$29 \pm 1,0$
$\text{SiO}_2$	Не более 43,0	—
Силикатный модуль	Не должен превышать 3,4	—
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	Не менее 9,5	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Не более 7,0	—
Содержание влаги	—	$1,0 \pm 0,5$

большой объем химических исследований посвящен этому объекту. Еще в 30-х годах В. Н. Никифоров впервые установил возможность избирательного растворения нефелина слабыми растворами минеральных кислот при исследовании вещественного состава нефелиносодержащих руд Кольского полуострова [19]. Позднее Э. М. Кацнельсон изучила взаимодействие разбавленных соляной, серной, лимонной, щавелевой кислот с образцами нефелина, полевого шпата и эгирина, содержащими основного минерала от 70 до 100 %. В рекомендованных автором условиях можно растворить не менее 99 % нефелина и не более 3 % полевого шпата и 5 % эгирина. В щелочных растворах все три минерала практически не растворяются.

Н. В. Сапрыкина и В. И. Сабурова (ВИМС) предложили ускоренный полевой метод определения нефелина, заключающийся в кратковременной обработке соляной кислотой исследуемого материала. Количество нефелина определяется по разности между массой исходной навески и массой нерастворимого остатка, полученного после обработки кислотой. В работах Уралмеханобра этот метод проверен на большом количестве проб и дал удовлетворительные результаты. Однако он не может претендовать на высокую точность даже в случае введения поправок на растворимость карбонатов и фосфатов при солянокислой обработке.

В Уралмеханобре при изучении вещественного состава полевошпатовых пород для растворения нефелина был применен 10 %-ный раствор соляной кислоты при нагревании [30]. Л. Ф. Баженова использовала для отделения нефелина от включений других минералов (эгирина, полевого шпата, биотита, магнетита) 2—5 %-ные растворы соляной кислоты в различных условиях.

Химический метод применен на Производственном объединении «Апатит» им. С. М. Кирова для фазового анализа малоизмененных апатит-нефелиновых руд, в которых алюминиевые минералы представлены нефелином и полевыми шпатами. Он основан на обработке проб 5 %-ным раствором азотной кислоты при нагревании в течение 5 мин при температуре кипения. В растворе определяют оксид алюминия нефелина, оксид алюминия нерастворимого остатка относят на полевые шпаты.

В связи с этим Н. В. Будниковой (Механобр) уточнена методика химического фазового анализа измененных апатит-нефелиновых руд с повышенным содержанием пироксенов, полевых шпатов и вторичных по нефелину минералов, представленных гидрослюдой, цеолитом, канкринитом, монтмориллонитом. Исследовались монофракции основных алюминийсодержащих минералов Хибинского массива: нефелина, цеолита, анальцима, калиевых полевых шпатов, гидрослюды. Содержание минералов в монофракциях составило 85—98 %. Чистые образцы каолинита и монтмориллонита не удалось выделить из проб хибинских руд, поэтому опыты были проведены с каолинитом Просьяновского месторождения и монтмориллонитом месторождения Крымский Кил. Одновременно изучалось поведение при фазовом анализе сфена и пироксенов.

Опыты растворения ставились с материалом, измельченным до крупности 0,15 мм.

По данным о растворимости указанных минералов в различных по своей природе реагентах (растворы комплексона III, органических и неорганических кислот, щелочей, фторидов) при различных условиях обработки с перемешиванием (концентрация реагентов, температура, время агитации) (табл. 14) сделаны следующие выводы.

1. Минералы группы фельдшпатоидов (нефелин, цеолит, канкринит, анальцим) являются минералами, легко растворимыми даже в разбавленных кислотах. В частности, в 5 %-ном растворе азотной кислоты все эти минералы растворяются практически с одинаковой скоростью, поэтому разделить их в этом растворителе не представляется возможным.

2. Гидрослюда, каолинит, монтмориллонит также близки по химической активности и занимают промежуточное положение между фельдшпатоидными минералами и полевыми шпатами. Химическим методом можно определить лишь суммарное содержание оксида алюминия, связанного с указанными минералами. При использовании 5 %-ного раствора азотной кислоты гидрослюда, каолинит, монтмориллонит вместе с полевыми шпатами и пироксенами остаются в нерастворимом остатке. Таким образом, содержание оксида алюминия нерастворимого остатка будет соответствовать суммарному содержанию всех этих минералов.

Таблица 14

Результаты опытов по растворению алюминийсодержащих минералов

Реагент, условия обработки	Нефелин	Цеолит	Анальцим	Гидрослюда	Каолинит	Полевой шпат
	Извлечено в раствор алюминия, %					
5 %-ная HNO <sub>3</sub> 5 мин, 100 °С	98,9	100	100	7,9	5,8	1,8
10 %-ная HNO <sub>3</sub> 1 ч, 20 °С	99,0	100	100	5,1	—	0,8
5 %-ная CH <sub>3</sub> COOH, 2 ч, 20 °С	74,3	32,3	—	—	—	—
3 %-ный комплексон III в 1 %-ной CH <sub>3</sub> COOH, 30 мин, 100 °С	70,1	22,3	—	—	—	—
2 %-ная винная кислота, 30 мин, 20 °С	87,7	83,2	—	—	—	—
5 %-ная винная кислота, 1 ч, 20 °С	6,2	5,1	—	—	—	—
5 %-ная HNO <sub>3</sub> в ацетоне, 1 ч, 20 °С	80,8	8,7	—	—	—	—
2 %-ная яблочная кислота в спирте, 1 ч, 20 °С	10,5	1,5	—	—	—	—
1 % бифторид аммония в 1,5 %-ной HNO <sub>3</sub> , 30 мин, 100 °С	100	—	—	79,1	100	50,3
Конц. HNO <sub>3</sub> , 30 мин, 100 °С	100	100	—	24,5	15,0	3,3
Конц. HCl, 30 мин, 100 °С	—	—	—	29,5	18,0	3,8
40 %-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30 мин, 100 °С	—	—	—	76,2	69,1	3,8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 : 1), нагревание до паров	—	—	—	96,4	93,6	4,6

Отделить гидрослюда, каолинит и монтмориллонит от полевых шпатов и пироксенов можно растворением их в серной кислоте (концентрация 1 : 1) при нагревании.

3. Полевые шпаты и пироксены — самые химически инертные в нефелиновых рудах минералы. По ходу анализа данные минералы можно сконцентрировать в нерастворимом остатке после сернокислотной обработки, а затем магнитной сепарацией или делением в тяжелой жидкости плотностью 2,8 разделить полевые шпаты и пироксены.

Таким образом, химический метод при анализе нефелиновых руд сложного вещественного состава дает возможность установить распределение оксида алюминия между основными составляющими группами минералов в нефелиновых рудах (фельдшпатоидами, полевыми шпатами, гидрослюдами, темноцветными минералами), но не позволяет количественно определить содержание оксида алюминия отдельных минералов в указанных группах.

Исследованиями А. Ф. Думской, С. Я. Данциг и К. М. Афанасьевой (ВАМИ) выяснено влияние темноцветных и вторичных минералов на качество спека, получаемого при разложении нефелиновых руд и концентратов. Данные показывают, что при исследовании нефелинового сырья желательно проводить раздельное определение содержания неизмененного и измененного нефелина. В Уралмеханобре для количественной оценки содержания оксида алюминия неизмененного нефелина в присутствии цеолита был применен термический метод. Он основан на том, что нефелин, полевой шпат и пироксены — термоинертны, а вторичные по нефелину минералы дегидратируются при температуре 300—450 °С. Содержание воды в цеолите 9,5 %, в канкрините — 7,6 %, в анальциме — 8,1 %, в гидрослуде (любенерите) — 8,0—9,5 %, т. е. содержание воды в этих минералах одного порядка.

Кроме того, указанные минералы имеют близкие по температуре — от 300 до 500 °С — фазовые изменения. Таким образом, с вполне допустимой погрешностью термическим методом анализа можно определить суммарное содержание вторичных по нефелину минералов по потере воды при температуре 450—500 °С, приняв среднее содержание воды для данной группы минералов равным 8,5 %.

Далее отдельно определяют содержание воды гидрослюды. Для этого обжигают при указанной температуре нерастворимый остаток, полученный после обработки исходного материала 10 %-ным раствором азотной кислоты. По найденным содержаниям гидратной воды рассчитывают общее содержание вторичных фельдшпатоидов, слюды и суммы цеолита, канкринита и анальцима. Определенные по этой методике содержания неизмененного нефелина в различных концентратах изменяются в широких пределах. Следовательно, такое определение важно для контроля качества нефелиновых концентратов.

Сопоставление результатов химического фазового и минералогического анализов убеждает в том, что цифры получаются одного

порядка. Например, при фазовом анализе двух проб нефелиновых концентратов содержание в них неизмененного нефелина химическим методом было определено 4,6 и 38,1 %, а микроскопическим 2,9 и 34,3 %. Однако химический фазовый анализ является более удобным и более быстрым методом контроля определения различных модификаций нефелинов. Таким образом, химический фазовый анализ можно применять для количественной оценки содержания неизмененного нефелина в рудах, содержащих в заметных количествах вторичные по нефелину минералы.

На основании проведенных исследований разработаны методики фазового анализа, изложенные ниже. Они успешно опробованы на большом количестве проб руд хибинских месторождений и продуктов их обогащения.

## МЕТОДИКИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА НЕФЕЛИНОВ

### Нефелино-полевошпатовые руды

Ускоренное определение нефелина. Навеску пробы 1 г, измельченную до  $-74$  мкм предварительно высушенную при  $105-110$  °С, обрабатывают 50 мл 5 %-ной соляной кислоты при нагревании в течение 10 мин, фильтруют, промывают нерастворимый остаток 2 раза водой, затем 3 раза 5 %-ным раствором гидроксида натрия для растворения образующегося геля кремнекислоты, а затем снова водой. Промытый осадок высушивают при  $105-110$  °С и определяют его выход. По разности между взятой навеской и выходом нерастворимого остатка определяют количество нефелина.

Эту методику рекомендуется применять для руд, практически не содержащих карбонатов и фосфатов.

Определение оксида алюминия нефелина. Навеску 0,5—1 г крупностью  $-0,15$  мм помещают в колбу вместимостью 150 мл, заливают 50 мл горячего 5 %-ного раствора азотной или соляной кислоты и обрабатывают при температуре кипения в течение 5 мин (с момента закипания). После разложения навески содержимое переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, охлаждают до комнатной температуры, доводят до метки водой и тщательно перемешивают, отбирают 50 мл полученного раствора, нейтрализуют 20 %-ным раствором гидроксида натрия (по конго красному) до изменения окраски из синей в серовато-розовую и добавляют 20 мл избытка щелочи. Стакан ставят на плиту, нагревают до температуры кипения и кипятят 5 мин. Раствор фильтруют в колбу, промывают горячей водой. К фильтрату добавляют 25 мл 0,05 М раствора комплексона III и далее определяют оксид алюминия, как указано на стр. 74.

Оксид алюминия азотнокислой вытяжки соответствует нефелину, оксид алюминия нерастворимого остатка относят на полевые шпаты. Содержание оксида алюминия пироксенов в нераствори-

мом остатке не учитывают, поскольку общее содержание оксида алюминия в данных минералах, как правило, не превышает 0,5—1,0 %.

### Окисленные нефелиновые руды

Ускоренное определение оксида алюминия фельдшпатоидов, гидрослюд и полевых шпатов производится из двух навесок. Первую навеску — 0,5 г концентрата, хвостов апатитовой флотации или 1 г руды разлагают 50 мл 5 %-ной азотной кислоты. Анализ выполняют как и при определении нефелина. Оксид алюминия азотнокислой вытяжки соответствует суммарному содержанию оксидов алюминия фельдшпатоидных минералов — нефелина, анальцима, канкринита, цеолита (А, %).

Вторую навеску анализируемого продукта 0,5—1 г помещают в стакан, увлажняют несколькими каплями воды и приливают 20—25 мл раствора серной кислоты (1:1), быстро перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой для того, чтобы избежать цементации и прилипания материала ко дну стакана. Ставят стакан на плиту и нагревают до начала выделения паров серной кислоты, затем его охлаждают, добавляют 70 мл воды, вновь ставят на горячую плиту для растворения солей, охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают 50 мл полученного раствора в стакан, добавляют 50 мл воды и 25 мл 0,05 М раствора комплексона III, нагревают, нейтрализуют 20 %-ным раствором гидроксида натрия по универсальной бумаге, добавляют 20 мл избытка, фильтруют и далее анализ ведут в описанном на стр. 74 порядке. Полученное значение оксида алюминия соответствует суммарному содержанию его в фельдшпатоидных минералах, гидрослюдах, каолините, монтмориллоните (В, %).

По разности (В—А) находят содержание оксида алюминия слюды каолинита, монтмориллонита. Оксид алюминия полевых шпатов определяется по разности между общим содержанием оксида алюминия и содержанием оксида алюминия в серноокислой вытяжке (В).

Контрольное определение содержания полевых шпатов и пироксенов. Навеску в 5—10 г крупностью — 0,15 мм помещают в колбу или стакан вместимостью 500—700 мл, заливают 300 мл 10 %-ного раствора азотной кислоты, ставят на магнитную мешалку или ротатор и перемешивают в течение 1 ч при 20 °С. Быстро отфильтровывают раствор от нерастворимого остатка, промывают 3 раза горячим 10 %-ным раствором гидроксида натрия с целью удаления свежевывапавшего геля кремнекислоты и 3 раза горячей водой. В фильтрате, если это необходимо, определяют содержание оксида алюминия, соответствующее суммарному содержанию его в фельдшпатоидных минералах. Для этого фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят до

метки, берут аликвотную часть 25—50 мл и определяют оксид алюминия комплексонометрическим методом.

Нерастворимый остаток сушат, взвешивают и делят на 2 части. Половину его оставляют для анализа физическими методами (микроскопическим, рентгенометрическим и др.), другую половину помещают в стакан, приливают 30 мл серной кислоты (1 : 1), ставят на плиту и нагревают до начала выделения паров серной кислоты. Стакан снимают с плиты, охлаждают, добавляют 50 мл воды, нагревают вновь до растворения солей, фильтруют через беззольный фильтр. Нерастворимый остаток промывают 2 раза горячей водой и, не высушивая, сразу же помещают вместе с фильтром в тот же стакан и заливают 50 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия. Стакан помещают в кипящую водяную баню, в которой, время от времени перемешивая, выдерживают в течение 1 ч. При фильтрации раствора фильтр оставляют в стакане. Затем его промывают водой и выбрасывают.

Нерастворимый остаток сушат и делят его ручным магнитом на магнитную (пироксены) и немагнитную (полевой шпат) фракции, причем производят 2—3 перечистки магнитной фракции. Возможно также делением остатка в тяжелой жидкости плотностью 2,8 выделить полевые шпаты в легкую фракцию. Фракции взвешивают и рассчитывают содержание полевого шпата и пироксенов. В сернокислом фильтрате определяют содержание оксида алюминия, которое соответствует суммарному содержанию его в гидрослюде, каолините, монтмориллоните.

Определение содержания неизмененного нефелина. Навески 0,5—1 г исходного продукта и нерастворимого остатка, полученного после удаления фельдшпатоидных минералов 10 %-ной азотной кислотой, помещают в фарфоровые тигли, ставят в муфель и обжигают в течение 1 ч при 450—500 °С. Тигли взвешивают до и после обжига.

Содержание воды  $C_{H_2O}$  (в %), соответствующее суммарному содержанию воды гидрослюды, рассчитывают по формуле

$$C_{H_2O} = \frac{п}{m} 100,$$

где  $п$  — потеря в массе при нагревании при 450—500 °С, г;  $m$  — навеска, г.

Содержание воды в нерастворимом остатке, соответствующее содержанию воды гидрослюды, рассчитывают по формуле

$$C_{H_2O} = \frac{пв}{m},$$

где  $п$  — потеря в массе при нагревании при 450—500 °С, г,  $m$  — навеска нерастворимого остатка, г;  $в$  — выход всего нерастворимого остатка, %.

По разности между общим содержанием воды в исходном продукте и содержанием воды в нерастворимом остатке определяют

содержание воды вторичных фельдшпатоидных минералов (анальцима, канкринита, натролита). Умножая величину содержания воды фельдшпатоидных вторичных минералов на коэффициент 3,18, получают содержание оксида алюминия фельдшпатоидных вторичных минералов.

Содержание оксида алюминия неизмененного нефелина определяют по разности между содержанием оксида алюминия, определенного в азотнокислой вытяжке, и его содержанием в фельдшпатоидных вторичных минералах.

## **Глава 4.**

### **АЛУНИТОВЫЕ РУДЫ**

Алунитовые руды, как и нефелины, являются новым перспективным источником сырья для алюминиевой и химической промышленности. Крупные месторождения руд, содержащих до 40 % и более алунита, как правило, залегают на поверхности земли, что позволяет организовать их разработку в больших масштабах более дешевым открытым способом горных выработок [36, вып. 35].

Алунитовые руды обладают рядом ценных технологических качеств, так как алунит является комплексным сырьем, позволяющим получать, кроме глинозема, калийные удобрения и серную кислоту сравнительно несложными и недорогими способами промышленной переработки. Это значительно повышает экономическое значение алунита. Поэтому вовлечение в сферу промышленной эксплуатации огромных запасов алунитового сырья приобретает исключительно важное значение.

### **МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ АЛУНИТОВ**

Алунит относится к группе основных двойных сульфатов алюминия и щелочных металлов. Алунитовые руды характеризуются неравномерной вкрапленностью алунита. Руды считаются промышленными, если они содержат не менее 30 % алунита. В рудах некоторых месторождений СССР его содержание достигает 50 % при содержании оксида алюминия свыше 20 %, суммы оксидов калия и натрия до 5 % и оксида серы (VI) свыше 20 %.

Вещественный состав алунитовых руд непостоянен. Часто в них присутствуют алюмосиликаты (каолинит, галлуазит, полевые шпаты), опал, халцедон, вулканическое стекло, иногда сульфаты (гипс, ярозит, барит) и пирит [13].

Главная задача при обогащении алунитов состоит в удалении щелочнорастворимого кремнезема, который является вредной технологической примесью при гидрохимической переработке руд по общепринятой восстановительной схеме. Основным направлением в обогащении алунитов является флотация руды. В связи с неравномерной вкрапленностью алунита для некоторых руд целесообразны схемы стадийального измельчения. Многочисленные работы по обогащению показали возможность получения из руд, содержащих 50—54 % алунита, 70—74 %-ных концентратов при извлечении алунита 78—85 % [19].

Для комплексной переработки алунитовых руд предложено несколько способов: щелочной, аммиачно-щелочной, восстановительный и кислотные. В СССР разработан и впервые осуществлен в промышленном масштабе восстановительно-щелочной способ комплексной переработки алунитовых руд с получением глинозема, серной кислоты, сульфата калия и других продуктов [13].

В основу этого способа положено удаление  $\text{SO}_3$  из сульфата алюминия в начале процесса путем восстановительного обжига предварительно дегидратированной руды и последующей гидрохимической щелочной обработки восстановленной руды.

Восстановленную алунитовую руду перерабатывают по способу Байера. Процесс идет при температуре не выше 80 °С в течение 1 ч. Кремнезем, который находится в алунитовой руде в малоактивной форме (кварц), в раствор при выщелачивании почти не переходит. Однако в некоторых разновидностях руд могут быть значительные количества щелочнорастворимого кремнезема (опал, халцедон, вулканическое стекло).

Извлечение алюминия при выщелачивании зависит также от содержания в руде так называемого «неалунитового» глинозема. Эта часть оксида алюминия находится в руде в виде алюмосиликатов и при выщелачивании переходит в раствор лишь частично, отчего снижается извлечение алюминия из руды. Содержание «неалунитового» глинозема в руде не превышает 4 %.

### ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА АЛУНИТОВ

Способность алунита легко растворяться в растворах щелочи легла в основу технологии переработки алунитовых руд. И. П. Скрипко (ВАМИ) рекомендовал метод определения содержания алунита в рудах Загликского месторождения, в котором в качестве селективного растворителя алунита был применен 10 %-ный раствор гидроксида натрия. Содержание алунита определяется по разности массы взятой навески руды и полученного нерастворимого остатка.

Для этих руд предложенный ускоренный метод, названный методом «стандартного выщелачивания», вполне оправдал себя, так

как основным минеральным компонентом пустой породы был инертный в растворе гидроксида натрия кристаллический кварц. Однако он оказался непригодным, например, даже для ориентировочной оценки содержания алунита в рудах Беганьского месторождения, так как в них содержится значительное количество щелочнорастворимого кремнезема в виде опала, вулканического стекла, халцедона, а также галлуазита [19].

Установлено, что при обработке тонкоизмельченных образцов этих минералов 10 %-ным раствором гидроксида натрия при 95 °С в течение 30 мин в раствор извлекается кроме алунита свыше 90 % кремнезема из опала, до 23 % из галлуазита, 18 % из вулканического стекла, 14 % из каолинита, 12 % из халцедона, 4 % из кварца. Эти цифры убедительно доказывают, что при значительном содержании первых пяти минералов ускоренный метод определения алунита будет давать завышенные результаты.

Приведенные данные о растворимости вышеуказанных кремне-содержащих минералов свидетельствуют о важности знания поведения этих минералов и для гидрометаллургов, так как столь значительный переход кремнезема в щелочной раствор означает появление в технологическом растворе вредной примеси при существующем способе переработки алунитовых руд.

В щелочном растворе кремнезем взаимодействует с оксидом алюминия. Образующийся труднорастворимый гидроалюмосиликат натрия переходит в нерастворимый остаток, что приводит к потере алюминия и щелочи. Поэтому при фазовом анализе алунитовых руд необходимо определять щелочнорастворимый кремнезем.

Определение алунита по оксиду алюминия, перешедшему в раствор, рекомендовано только для руд, в которых отсутствуют галлуазит и каолинит. Исследованиями показано, что наиболее достоверные результаты при наличии в алунитах этих минералов будут получены при расчете содержания алунита по содержанию сульфатной серы в растворе.

Таким образом, возможны три метода определения алунита в рудах или концентратах в случае растворения его в 10 %-ном растворе гидроксида натрия: по выходу нерастворимого остатка, по содержанию оксида алюминия, по содержанию сульфатной серы в щелочном растворе. Наиболее правильный выбор метода может быть произведен только на основании предварительного ориентировочного минералогического анализа.

В ряде месторождений алунитовых руд в заметных количествах встречается пирит. Пирит в месторождениях алунита в отличие от пирита полиметаллических руд склонен к быстрому окислению при хранении его на воздухе, причем окисление проходит с образованием водорастворимых сульфатов железа. Из-за этого при флотации пробы алунита, содержащей пирит, заметно возрастает расход щелочи для установления нужного рН среды. Кроме того, если не учитывать отдельно водорастворимую серу, то последняя будет определяться как алунитовая, что приведет к завышению резуль-

татов по содержанию алунита. Поэтому при анализе алунитовых руд, содержащих пирит, определяют пиритную, а также водорастворимую серу, если содержание пиритной серы в пробе выше 1 %.

## МЕТОДИКИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА АЛУНИТОВ

### Определение минеральных форм алюминия

Ускоренное определение алунита. Навеску пробы 1—2 г, измельченную до  $-0,1$  мм и высушенную при  $105-110$  °С, помещают в коническую колбу и обрабатывают 100 мл горячего 10 %-ного раствора гидроксида натрия при  $95$  °С в течение 30 мин при перемешивании. Раствор отфильтровывают через взвешенные фильтры. Нерастворимый остаток промывают на фильтре 100—150 мл горячей воды. Затем осадок с фильтром высушивают в термостате при  $110$  °С до постоянной массы.

Содержание алунита определяют по разности между массой навески и массой высушенного нерастворимого остатка. Этот метод применим при отсутствии в руде сопутствующих щелочнорастворимых минералов.

Определение алунита в присутствии силикатов выполняется в двух вариантах.

1. При содержании в пробе щелочнорастворимых силикатов алюминия менее 2 % навеска пробы обрабатывается гидроксидом натрия в указанных выше условиях. Раствор отфильтровывается в мерную колбу вместимостью 250 мл. Нерастворимый остаток промывается и раствор доводится до метки.

Для анализа отбирается аликвотная часть раствора 25 мл и в ней комплексонометрическим методом определяется содержание оксида алюминия алунита, как указано на стр. 74.

Коэффициент пересчета оксида алюминия на алунит 2,67.

2. При содержании в пробе щелочнорастворимых алюмосиликатов более 2 % навеску руды 0,5 г помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 200 мл, заливают 100 мл горячего 10 %-ного раствора гидроксида натрия. Стакан помещают в кипящую водяную баню, закрывают специальной крышкой, включают мешалку и агитируют в течение 30 мин при скорости перемешивания 250—300 об/мин. В полученную пульпу добавляют 50 мл горячей дистиллированной воды, перемешивают и фильтруют под вакуумом (фильтруемая пульпа должна быть горячей). Нерастворимый остаток промывают горячей водой. В фильтрате определяют серу и щелочнорастворимый кремнезем. Для этого фильтрат охлаждают, нейтрализуют соляной кислотой по универсальной индикаторной бумаге до  $pH=7$  и добавляют избыток соляной кислоты (1:3) в количестве 85 мл, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят водой до метки. Указанное количество соляной кислоты обеспечивает устойчивое нахождение кремнекислоты в растворимой форме, способной образовывать с молибде-

новой кислотой комплекс, что дает возможность определить как серу алунита в присутствии кремнекислоты, так и щелочнорастворимый кремнезем колориметрическим методом.

Для определения серы алунита отбирают аликвотную часть 250 мл, переносят в стакан вместимостью 400 мл, нагревают до кипения и прибавляют 15 мл 10 %-ного горячего раствора  $BaCl_2$ . Кипятят до коагуляции осадка и дают отстояться в течение 4—6 ч. Фильтруют через плотный фильтр. Промывают 3—4 раза горячей водой, подкисленной соляной кислотой, а затем чистой горячей водой до исчезновения реакции на  $Cl$  (проба с  $AgNO_3$ ). Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель и прокаляют в горячем муфеле до постоянной массы. При данном определении обязательно проведение холостого опыта

$$\% S = \frac{[P_1 - (P_2 + P_3)] 0,1373}{m} 100,$$

где  $P_1$  — масса тигля с осадком сульфата бария, г;  $P_2$  — масса пустого тигля, г;  $P_3$  — масса осадка от холостого опыта, г; 0,1373 — коэффициент пересчета сульфата бария на серу;  $m$  — навеска, г.

Коэффициент пересчета  $S$  на  $SO_3$  2,50,  $SO_3$  на алунит 2,55,  $S$  на алунит 6,38. Умножая содержание серы в щелочной вытяжке на коэффициент 2,40, получают содержание оксида алюминия, находящегося в руде в форме алунита. Оксид алюминия, соответствующий каолиниту и галлуазиту, рассчитывают по разности между общим содержанием оксида алюминия и содержанием оксида алюминия алунита. Общее содержание оксида алюминия определяют титриметрическим комплексометрическим методом.

### Определение щелочнорастворимого кремнезема

Отбирают аликвотную часть 10 мл раствора, полученного от обработки алунита 10 %-ным раствором гидроксида натрия и доведенного  $HCl$  (1 : 3) до рН 1,5, в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 50 мл воды и далее, как указано на стр. 77. Нулевую точку прибора устанавливают по холостой пробе. Для этого 100 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия нейтрализуют разбавленной (1 : 3) соляной кислотой по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 85 мл избытка той же кислоты и разбавляют водой до 500 мл. Берут аликвотную часть 10 мл в колбочку вместимостью 100 мл и добавляют те же реагенты, что и для пробы.

### Определение минеральных форм серы в рудах, содержащих пирит

Определение водорастворимой серы. Навеску 1—3 г помещают в колбу, заливают 100 мл горячей воды, нагревают до кипения и обрабатывают при температуре кипения 30 мин. Фильтруют, промывают остаток горячей водой. Фильтрат подкис-

ляют соляной кислотой, нагревают до кипения и осаждают серу  $BaCl_2$ .

Определение серы пирита. Навеску руды или концентрата 0,5—1 г помещают в колбу, заливают 100 мл пергидроля (1 : 1), подкисленного 1,5 мл крепкой  $HCl$  и обрабатывают в течение 2 ч при комнатной температуре, периодически перемешивая. Фильтруют, нерастворимый остаток промывают 3—4 раза водой и сохраняют его для дальнейшего анализа. Фильтрат кипятят для разрушения пергидроля, разбавляют водой до 250 мл, нагревают до кипения и осаждают серу  $BaCl_2$ , как указано выше.

Содержание серы пирита определяют по разности между содержаниями серы в пергидролевой вытяжке и водорастворимой серы.

Определение серы алунита. Нерастворимый остаток после обработки  $H_2O_2$  заливают горячим 10 %-ным раствором гидроксида натрия и обрабатывают в течение 30 мин, как указано выше.

## Г л а в а 5. ДИСТЕНОВЫЕ ПОРОДЫ

В последнее время промышленное значение начинают приобретать дистеновые породы, содержащие дистен (кианит), андалузит и силлиманит. Эти минералы имеют одинаковую химическую формулу  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , но различную температуру разложения в пределах 1300—1545 °С, и в соответствии с этим располагаются в ряд: дистен — андалузит — силлиманит. В виде изоморфной примеси или тонкодисперсных включений в самих минералах обычно присутствуют оксиды железа и хрома до 2 %, и в незначительных количествах оксиды кальция, магния и титана.

Минералы этой группы разлагаются при высоких температурах, поэтому дистеновые породы или концентраты используются при производстве высококачественных алюмокремниевых сплавов, высокоглиноземистых огнеупоров и кислотоупорных изделий и др. [36, вып. 35].

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ДИСТЕНОВЫХ ПОРОД

Дистеновые породы — в большинстве своем метаморфические сланцы и гнейсы, которые при высоких содержаниях того или иного из указанных алюминиевых минералов могут представлять алюминиевое сырье [20].

Дистеновые разновидности. Минеральный состав (%): дистен до 40, кварц 20—70; мусковит 10—30; биотит 5—20; гранат

до 10; полевые шпаты 10—20; силлиманит, прочие минералы — незначительное количество.

Химический состав (%):  $Al_2O_3$  — 18—24;  $SiO_2$  — 56—62;  $Fe_2O_3$  — 1—2;  $FeO$  — 6—8;  $TiO_2$  — 1—1,3;  $MgO$  — 1—3;  $CaO$  — 0,2—0,4;  $Na_2O+K_2O$  — 3—4. Оксид алюминия примерно лишь на одну треть входит в состав дистена. Остальное его количество распределяется между мусковитом, биотитом, полевыми шпатами и гранатом. Диоксид титана содержится в основном в слюдах, ильмените, рутиле. Железо входит в состав биотита и граната и очень небольшое количество его связано с гидроксидами железа, ильменитом и магнетитом.

Андалузитсодержащие разновидности. Минералогический состав: андалузит, иногда силлиманит, биотит, кварц, гидроксиды железа, турмалин, циркон и др.

Химический состав (%):  $Al_2O_3$  17—34;  $SiO_2$  40—65;  $FeO$  4—10;  $Fe_2O_3$  2—4;  $TiO_2$  1—2;  $CaO+MgO$  2—2,5;  $Na_2O+K_2O$  3—4. Основная масса оксида алюминия распределяется между андалузитом, биотитом и мусковитом (серицитом). На долю андалузита приходится от 20 до 70 % общего содержания оксида алюминия. Силлиманит встречается в андалузитсодержащих сланцах не повсеместно. Его содержание изменяется от долей процента до 20 %. Железо входит в состав биотита и в небольшом количестве находится в виде пирротина, магнетита и гидроксидов железа. Диоксид титана на 60—85 % содержится в биотите и в меньших количествах представлен рутилом.

Силлиманитсодержащие разновидности. Минеральный состав (%): силлиманит и андалузит до 70; кварц — 12—46; полевые шпаты до 60; биотит и мусковит 2—20; серицит, каолинит, галлуазит до 30; пирит до 12; гидроксиды железа до 5.

Химический состав (%):  $Al_2O_3$  — 18—43;  $SiO_2$  — 52—72;  $Fe_2O_3$  — 2—14;  $TiO_2$  — 0,5—2;  $Na_2O+K_2O$  — 1—8.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДИСТЕНОВЫХ ПОРОД [19]

Обычно в естественном виде дистеновые породы использовать в промышленности нельзя. Предварительно их необходимо подвергнуть обогащению, чтобы повысить содержание оксида алюминия до 55 % и снизить содержание вредных примесей:  $Fe_2O_3$  до 2 %, сумму щелочей 2,5 %,  $CaO$  0,5 %,  $TiO_2$  0,8 %. Разнообразие типов дистеновых пород, отличающихся структурой выделений полезных минералов во вмещающей породе, требует разработки специальных технологических схем обогащения различных их разновидностей.

Для удаления железосодержащих минералов (биотита и граната) исходную руду подвергают магнитной сепарации, хвосты которой поступают на флотацию. Присутствующие в руде сульфиды извлекают флотацией, а затем катионными собирателями в кислой среде флотируют алюминиевый минерал. По разработанной схеме

обогащения, например, дистеновых разновидностей при содержании в них 11—25 % дистена были получены 92 %-ные концентраты при извлечении минерала из породы до 74 %.

### ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ДИСТЕНОВЫХ ПОРОД

Е. В. Брадинская изучала растворимость дистена, андалузита, силлиманита и сопутствующих им минералов во фтористоводородной кислоте [20]. Лучшие результаты по химическому разделению минералов силлиманитовых разновидностей были получены при обработке их без подогрева в течение 14—17 ч при  $J: T=40$  и измельчении до  $-0,15$  мм. В этих условиях растворимость силлиманита составляет не более 1—4 %. Кварц, полевые шпаты, глинистые минералы растворяются полностью, мусковит частично остается в нерастворимом остатке. В небольших количествах, кроме мусковита, в нерастворимом остатке могут быть рутил и гранат, а в некоторых пробах — пирит. При больших содержаниях этих минералов в нерастворимом остатке они могут быть отделены от силлиманита в тяжелой жидкости плотностью 2,9 (мусковит), более 3,2 (пирит, рутил) и с помощью электромагнита (гранат).

Ошибки при определении силлиманита методом растворения в плавиковой кислоте без подогрева зависят главным образом от содержания силлиманита в пробе. Так, в искусственных смесях при содержании этого минерала 3—5 % относительное отклонение достигало 20 %, при содержании 50 % и больше относительное отклонение снижалось до 0,5—1,0 %. Расхождения в параллельных определениях не превышали 6,0 % при малых и 0,5 % при больших содержаниях силлиманита.

Наилучшие результаты по разделению минералов дистеновых разновидностей были получены при растворении их во фтористоводородной кислоте с добавлением серной при нагревании в течение 2—3 ч, при  $J: T=80$  и измельчении  $-0,15$  мм. В нерастворимых остатках кроме дистена присутствовали графит, рутил, циркон. Графит от дистена можно отделить в тяжелой жидкости плотностью 2,9 или путем отмучивания в воде. Рутил и циркон обычно содержались в малых количествах и определялись визуально. На растворимость дистена и на механические потери при анализе вводился поправочный коэффициент, равный 1,02.

При изучении растворимости андалузитовых разновидностей во фтористоводородной кислоте установлено, что растворимость их несколько выше, чем дистена и силлиманита, и составляет 10 %.

Э. М. Кацнельсон при исследовании восьми образцов дистеновых пород различных месторождений были проверены методики фазового анализа, рекомендованные Е. В. Брадинской [19]. Данные по избирательному растворению минералов во фтористоводородной кислоте подтверждены. Но выделение минералов из нерастворимых остатков в тяжелых жидкостях прошло неудовлетворительно.

На основании этого Э. М. Кацнельсон рекомендовано определить в нерастворимых остатках содержание оксида алюминия и пересчитать его на определяемый минерал (силлиманит, андалузит или дистен). Завышением их содержания в присутствии граната можно пренебречь, так как последний обычно содержится в небольших количествах и содержание в нем оксида алюминия в 3 раза меньше, чем в основных минералах.

Ввиду трудностей и неудобств, вызываемых работой с фтористоводородной кислотой, для растворения сопутствующей породы были испытаны соляная, азотная и серная кислоты. Установлено, что большинство минералов породы (биотит, каолинит, галлуазит и другие глинистые минералы) хорошо растворяются в смеси этих кислот. Мусковит и полевые шпаты растворяются очень слабо, гранат разлагается после прокаливании. В случае присутствия большого количества полевых шпатов они могут быть перед растворением отделены в тяжелой жидкости плотностью 2,7 из большой навески (~20 г).

Полученные результаты позволили Э. М. Кацнельсон рекомендовать методику определения основных алюминиевых минералов дистеновых пород без применения HF. При проверке обеих методик на ряде проб установлено, что при незначительном количестве таких алюмосиликатов, как мусковит, биотит, гранат, можно не использовать в фазовом анализе фтористоводородную кислоту.

## МЕТОДИКИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ДИСТЕНОВЫХ ПОРОД

### **Определение оксида алюминия дистена, андалузита и силлиманита**

Поскольку химические свойства дистена, андалузита и силлиманита сходны, при одновременном присутствии в породе определяется сумма оксидов алюминия этих минералов.

Определение оксида алюминия без применения фтористоводородной кислоты. Навеску пробы 1 г, измельченную до  $-0,15$  мм, помещают в стакан. Обрабатывают 15 мл концентрированной HCl, нагревают в течение нескольких минут на песчаной бане, добавляют 6 мл HNO<sub>3</sub> и кипятят, прикрыв стакан часовым стеклом. Когда прекратится выделение бурых паров, стакан снимают с плиты, добавляют 25 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Стакан нагревают до выделения паров серной кислоты и обрабатывают пробу в этих условиях еще 2 ч. После охлаждения стакана с раствором в него добавляют 50 мл воды, нагревают для растворения солей и отфильтровывают через плотный фильтр (беззольный). Промывают 3 раза 2 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, затем 3 раза горячей водой.

Нерастворимый остаток переносят в тигель, высушивают, прокаливают, сплавляют при 900 °С с 3—5 г смеси соды и буры (2 : 1), плав выщелачивают HCl и определяют в нем содержание

оксида алюминия, как указано на стр. 74. Коэффициент пересчета на дистеновые минералы 1,59.

При наличии в пробе большого количества полевых шпатов и других минералов плотностью  $< 2,8$  предлагается перед обработкой этих руд соляной кислотой предварительно отделить их от дистеновых минералов делением пробы в тяжелой жидкости плотностью 2,8.

Определение оксида алюминия с применением фтористоводородной кислоты может выполняться в двух вариантах.

*Вариант 1* (высокое содержание гранатов, слюд). Навеску пробы 1 г, измельченную до  $-0,15$  мм, помещают в платиновую чашку, заливают вначале  $H_2SO_4$ , а затем HF. Суммарный объем кислот составляет 50—70 мл. Соотношения серной и фтористоводородной кислот зависят от количества в пробе слюд и граната: от 10 до 40 мл  $H_2SO_4$  и 30—40 мл HF. Серная кислота добавляется для более интенсивного разложения слюды и гранатов. Пробы растворяются с подогревом на песчаной бане в течение 2—4 ч. Для труднорастворяемых проб рекомендуется через 2 ч часть раствора слить и добавить свежей HF или смеси HF и  $H_2SO_4$ , а затем снова обработать в течение 1—2 ч.

По окончании растворения пробы снимают с песчаной бани и дают отстояться 10 мин. Прозрачную часть раствора осторожно сливают декантацией через фильтр. Остаток заливают концентрированной HCl (20—40 мл) и ставят на песчаную баню на 15—30 мин для растворения образовавшихся гидроксидов железа. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 3 раза горячей водой и высушивают. Если контрольный просмотр нерастворимого остатка под бинокулярной лупой или микроскопом подтверждает, что практически он представляет собой чистые минералы, то его прокаливают в течение 30 мин при  $400^\circ C$  и взвешивают. Выход нерастворимого остатка соответствует содержанию определяемых минералов в пробе. Если в нем обнаружено значительное количество примесей, то его или подвергают повторной химической обработке, или в нем определяют содержание оксида алюминия, которое затем пересчитывается на содержание минерала.

*Вариант 2* (с высоким содержанием оксидов железа). Навеску пробы 1 г, измельченную до  $-0,15$  мм, обрабатывают в стаканах из фторопласта или полиэтилена 15 мл HF в течение 17 ч без подогрева, для чего используют обычно ночное время. Затем раствор сливается через беззольный фильтр, помещенный в полиэтиленовой воронке. Нерастворимый остаток для растворения оксидов железа и образовавшихся фторидов обрабатывают в стаканчиках нагретой до кипения 20 %-ной, а иногда концентрированной соляной кислотой\*. В случае сильного загрязнения остатка соедине-

\* При отсутствии полиэтиленовой посуды, перед заполнением воронки фторидным раствором ее заполняют примерно на  $1/5$  водой, а в колбу, в которую фильтруют, наливают небольшое количество щелочного раствора для предохранения ее от разьедания.

ниями, образующимися от разложения биотита, мусковита и полевых шпатов, его дополнительно обрабатывают горячим 10 %-ным раствором гидроксида натрия. После обработки кислотами и гидроксидом натрия остаток хорошо промывают горячей водой, затем вместе с фильтром переносят в фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи до полного сгорания фильтра (при 400 °С). После охлаждения взвешивают.

В нерастворимом остатке кроме определяемых минералов в том или ином количестве могут присутствовать примеси: гранат, мусковит, графит, рутил, иногда сульфиды и циркон. Количество их определяется под лупой или микроскопом после предварительного разделения остатка в тяжелой жидкости или на электромагните. Сульфиды могут быть переведены в раствор дополнительной обработкой остатка азотной кислотой.

При окончательном расчете содержания минералов дистеновой группы вводится поправочный коэффициент 1,04, учитывающий растворение этих минералов.

### Определение гидроксидов железа

При наличии в некоторых силлиманитсодержащих пробах больших количеств гидроксидов железа их определяют растворением в 20 %-ной HCl при Ж : Т = 50 в течение 2—3 ч. Конец растворения определяют после обесцвечивания осадка.

Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают водой до полного отсутствия в промывных водах железа. В полученном растворе определяют количество железа титрованием бихроматом калия или перманганатом калия по методу Циммермана—Рейнгардта. Если минералогический анализ подтверждает, что железо в основном представлено гидроксидами, то полученное содержание  $Fe_2O_3$  в процентах пересчитывают на содержание гидроксидов железа, принимая, что содержание воды в них 12 %, т. е.  $C = C_1 \times 1,12$ , где  $C$  — определяемое содержание гидроксидов железа, %,  $C_1$  — полученное количество  $Fe_2O_3$  в растворе, %; 1,12 — переводной коэффициент  $Fe_2O_3$  в гидроксиды железа.

Содержание  $H_2O$ , приходящееся на гидроксиды железа, при указанных выше данных рассчитывается по формуле  $C_{H_2O} = C_1 \times 0,12$ , где 0,12 — переводной коэффициент.

Полученное количество  $H_2O$  вычитается из общей потери при прокаливании для подсчета глинистых минералов.

### Определение глинистых минералов

При содержании в силлиманитсодержащих породах больших количеств глинистых минералов (каолинита, галлуазита и др.) их можно определить методом обезвоживания или прокаливании. Сначала удаляется гигроскопическая влага при 105—110 °С в сушильном шкафу, затем прокаливают пробу в муфельной или тигельной печи при 800 °С до постоянной массы. В сумму потерь при прока-

ливании до 800 °С кроме воды, присутствующей в составе глинистых минералов, входит также вода из гидроксидов железа, слюд и ярозита. При наличии в пробах пирита его следует предварительно выделить с помощью тяжелой жидкости. Если содержание слюд и ярозита в пробах незначительно, то из общей потери при прокаливании вычитают только содержание воды, связанной с гидроксидами железа, и разность принимается за количество воды, связанной с глинистыми минералами. По ней подсчитывают либо сумму глинистых минералов, либо количество глинозема в них.

Если преобладает каолинит, то для расчета количества минерала содержание в нем воды принимается равным 14 %, а глинозема — 39 %. Так, сумма глинистых минералов этой группы будет равна

$$X = \frac{(a - b)}{14} 100,$$

где  $X$  — определяемое содержание каолинита, %;  $a$  — общее количество воды в пробе (п. п. п.), %;  $b$  — количество воды, связанное с гидроксидами железа, %.

Если же в сумму глинистых минералов входят минералы с различным содержанием воды (гидромусковит, каолинит и др.), то для расчета их количества принимается среднее содержание воды.

## Глава 6.

### КАОЛИНОВЫЕ ГЛИНЫ

Каолинами принято называть горные породы, глинистая часть которых представлена минералами группы каолинита. Породообразующими минералами каолинов являются кварц, иногда полевые шпаты (микроклин, альбит), гидрослюды, примесями — акцессорные и вторичные минералы. Соотношение каолинита и кварца в каолинах колеблется от 2 : 1 до 1 : 5, т. е. они близки к каолинит-кварцевым пескам. Некоторые глины содержат оксиды алюминия (гиббсита).

Наиболее ценные свойства каолинита — белый цвет, инертность, высокая огнеупорность и способность при обжиге образовывать камнеподобный нерастворимый в воде черепок. Белизна высших сортов каолина по лейкомеру 82—86 %; огнеупорность 1730—1770 °С. При нагревании каолинит дает два эффекта: эндотермический при 550 °С и экзотермический при 900 °С. При обжиге он разрушается с образованием муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), обуславливающего прочность и огнеупорность изделий.

Каолин все более широко применяется во многих отраслях промышленности [35]. В зависимости от посторонних примесей он

используется в сыром или обожженном виде. Главный потребитель каолина — керамическая промышленность. Тонкую керамику изготовляют преимущественно из обогатленного каолина (отмученного каолинита) с ограниченным содержанием красящих оксидов. Так, для производства высококачественного фарфора требуется каолин с малым содержанием красящих оксидов железа и титана, не более 0,5 % каждого. В строительном деле, бумажной промышленности и других производствах каолин используется в качестве наполнителя и вязких растворов. При высоком содержании оксида алюминия каолин представляет интерес как возможный источник получения алюминия и силумина.

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ КАОЛИНОВ 36, вып. [54]

Каолинит — один из наиболее распространенных глинистых минералов. Из этой группы минералов также встречаются галлуазит и накрит, имеющие близкий химический состав и практически одинаковые оптические константы, но различающиеся по структуре.

Содержание оксида алюминия в каолинах колеблется в пределах 15—20 %, лишь в редких случаях возрастая до 38 %. Содержание примесей изменяется в пределах от 10 до 60 %. Главные примеси каолинов: кварц, карбонаты кальция и магния, оксиды и гидроксиды железа, рутил, полевошпат, слюды, органические вещества.

В низкокачественных каолинах содержание кварца может достигать 40—60 %. Содержания некоторых сопутствующих элементов могут изменяться примерно в таких пределах: кальция и магния от следов до 8 %; щелочных металлов от 2 до 8 %; оксида железа от 0,5 до 4 %; оксида титана от 0,5 до 2 %; содержание серы не превышает 1 %. Прочие примеси составляют, как правило, доли процента.

Химический состав — весьма важный показатель глинистых пород, так как служит критерием их промышленной оценки. Содержание оксида алюминия, например, в значительной степени определяет огнеупорность глинистых пород. Наиболее распространенной примесью в глинистых породах является кварцевый песок. При температурах выше 1400 °С кварц плавится; он понижает огнеупорность изделий, однако одновременно ускоряет спекание. Понижают огнеупорность также соединения, содержащие калий, натрий, железо и в меньшей мере — титан. Примеси железа и титана окрашивают глинистые породы как в сыром виде, так и после обжига.

Вредными примесями для производства огнеупорных изделий являются пирит, сидерит, лимонит, кальцит и некоторые другие минералы, вызывающие появление металлических выплавок, мушек, вздутий, трещиноватости и других дефектов изделий. Органические вещества, содержащиеся в глинах в тонкодисперсном

состоянии, обычно не являются вредными примесями, так как в процессе обжига каолина они выгорают. Однако при большом содержании их нередко увеличивается пористость черепка.

### ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ КАОЛИНОВ [19; 35; 36, вып. 54; 66]

Сушка, дробление и грохочение — необходимые элементы наиболее простой первичной обработки каолинов в производстве глинопорошков или глинистых растворов для нефтеперерабатывающей промышленности и для литейного производства.

Перечисленные приемы не позволяют значительно улучшить качество каолинов в тех случаях, когда требуется отделение тонкодиспергированных примесей: кварца, оксидов железа, рутила, других рудных минералов или органических веществ. Теоретически обогащение глинистых пород возможно почти всеми известными методами, в том числе и химическими. Однако при наличии достаточных ресурсов каолинов, пригодных для использования в природном состоянии, обогащение основной массы их, как правило, не производится. Исключение составляет получение сырья для тонкой керамики, высокоглиноземистых огнеупорных изделий в качестве наполнителя. В этом случае обогащение первичных каолинов сводится к выделению грубодисперсной фракции (обычно частиц крупнее 0,01 мм), состоящей в основном из зерен кварца и составляющей 40—60 % исходной пробы. Обогащение может быть осуществлено электролитно-водным, безэлектролитно-водным способами или воздушной сепарацией. На некоторых зарубежных предприятиях применяются также электрофорез и флотация.

Соединения железа, присутствующие в каолинах, резко ухудшают качество продукции, так как уменьшают белизну и снижают сопротивление электроизоляторов на пробой. Поэтому предприятия керамической промышленности используют каолины с содержанием  $Fe_2O_3$  не больше 0,5 %.

Разрабатываемые в СССР карьеры поставляют главным образом каолин с содержанием оксида железа не ниже 0,65 %. В настоящее время выгодных для разработки месторождений белого каолина нет. Вследствие этого весьма актуальной проблемой в технологии каолинов является удаление соединений железа. Предложенные способы удаления железа можно разбить на две группы: мокрой низкотемпературной очистки при 100—120 °С и сухой высокотемпературной при 500 °С и выше. При мокрой очистке каолинов удаление железа ведут в водной суспензии в присутствии различных отбеливающих реагентов: кислот, восстановителей. Наиболее просты способы мокрой очистки. Восстановителями оксидов железа чаще всего служат соединения серы (II) — гидросульфиты, дитиониты, сероводород, а также соли гидразина или гидросиламина.

Однако степень удаления железа из каолинов зависит от многих факторов, в частности от дисперсности минеральных форм железа. Поэтому не всегда химическая доводка обеспечивает конечное содержание оксида железа менее 0,5 %. В ряде случаев целесообразно, чтобы химическому отбеливанию предшествовали более дешевые механические способы удаления значительной части железных и титановых минералов. Кроме того, эффективность химического растворения железа повышается при введении в разбавленный кислый раствор комплексанта, переводящего ион железа (II) в комплексный анион. Для этой цели предложен дешевый реагент — «растворимая смола», продукт термоллиза древесины, содержащий восстановители и комплексанты [14]. Применяя этот реагент в солянокислом растворе, удалось снизить содержание оксида железа с 0,7 до 0,3 %.

### МЕТОДИКИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА КАОЛИНОВ

В зависимости от предполагаемой области использования каолинов устанавливается объем их изучения.

Для оценки качества каолинов в первую очередь определяется их химический и гранулометрический состав. Кроме того, проводятся минералогический, термический и рентгеновский анализы для общей оценки вещественного состава каолинов [33, 38, 48].

Химический фазовый анализ обычно применяется для определения содержания каолинита, полевого шпата и других алюмосодержащих минералов, кварца, железных и титановых минералов. Могут быть, в случае необходимости, количественно определены карбонаты и сульфаты (см. главу 10). Фазовому анализу подвергается материал, измельченный до — 0,1 мм.

### Определение каолинита и гиббсита

Каолинит и гиббсит определяют различными методами. Можно анализировать по методикам, применяемым при изучении состава бокситов, т. е. растворением в серной кислоте (стр. 79), фториде аммония (стр. 80). Кроме того, специально для каолинов У. Демпиром разработана методика, которая заключается в следующем.

Навеску 0,5 г помещают в фарфоровый тигель и обжигают в течение 2 ч при 500—550 °С (для перевода каолинита в растворимый метасиликат), затем пробу переносят в коническую колбу, приливают 50 мл соляной кислоты (2 : 1), закрывают часовым стеклом и обрабатывают при периодическом перемешивании 3 ч на кипящей водяной бане. Раствор фильтруют и определяют в нем оксид алюминия каолинита и гиббсита (см. рис. 74).

Для определения свободной формы  $Al_2O_3$  (гиббсита) навеску 0,5 г растворяют в 1 М соляной кислоте\* при перемешивании 2 ч

\* По данным исследования института «Механобр» гиббсит количественно извлекается в раствор лишь при обработке концентрированной соляной кислотой в течение 2 ч на кипящей водяной бане.

на кипящей водяной бане. Раствор фильтруют и определяют в нем оксид алюминия. Содержание  $Al_2O_3$  каолинита будет соответствовать разнице между содержанием оксида алюминия, полученного при определении в сернокислом и солянокислом растворах.

### Определение полевого шпата и кварца

Нерастворимый остаток после растворения каолинита в 12 М серной кислоте обрабатывают 0,5 М раствором соды для извлечения растворимой кремнекислоты каолинита (см. стр. 79), фильтр с осадком сжигают, взвешивают и определяют выход суммы полевого шпата и кварца. Остаток сплавляют с  $KHSO_4$ , плав выщелачивают водой и в растворе определяют оксид алюминия полевого шпата. Умножая найденное содержание оксида алюминия на коэффициент 5,2, получают содержание полевого шпата. Содержание кварца определяют, анализируя другую навеску, разложением в смеси соляной кислоты с фторидом натрия.

Навеску 0,5—1,0 г исследуемого материала помещают в фарфоровый тигель и обжигают при 550—600 °С в течение 2 ч. Охлажденный остаток высыпают в коническую колбу, приливают 50 мл концентрированной соляной кислоты. Колбу закрывают часовым стеклом, хорошо взбалтывают, чтобы осадок не приставал ко дну, нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин. После растворения оксидов железа и марганца содержимое колбы охлаждают, прибавляют 1,5 г фторида натрия для растворения силикатов, хорошо взбалтывают и снова нагревают до 90—95 °С, поддерживают такую температуру и первоначальный объем жидкости в течение 6 ч при периодическом перемешивании. Затем жидкость разбавляют водой до 200 мл и дают отстояться до полного осветления, на что требуется не менее 4 ч (лучше оставлять на ночь).

Осветленный раствор возможно полнее декантируют так, чтобы не затрагивать нерастворившийся остаток. Оставшийся раствор в колбе нейтрализуют по метилоранжу 20 %-ным раствором гидроксида натрия и затем приливают столько же этого раствора, чтобы концентрация гидроксида натрия была 10 % (общий объем не должен превышать 50 мл). Нагревают на кипящей водяной бане 1 ч, разбавляют до 100—150 мл водой, нерастворившийся остаток отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают водой, слабой соляной кислотой\*. Осадок с фильтром прокаливают в платиновом тигле и взвешивают.

Прокаленный осадок смачивают 3 каплями воды, добавляют в тигель фтористоводородную кислоту и 3 капли серной кислоты (1:1), выпаривают при возможно слабом нагревании досуха и прокаливают при 800—850 °С, охлаждают и взвешивают. Обра-

\* Если в остатке наблюдаются гидраты окиси марганца, то к кислоте добавляется несколько капель пергидроля.

ботку фтористоводородной и серной кислотами повторяют до получения постоянной массы. Содержание кварца определяют по убыли массы остатка после обработки фтористоводородной кислотой.

### Определение минеральных форм железа

Полный фазовый анализ. В каолинах минералы, содержащие железо, представлены гидроксидами, оксидами, силикатами, карбонатом, пиритом. Кроме того, железо может быть изоморфно связано с каолинитом.

Определение минеральных форм железа основано на избирательном их растворении (рис. 13). Для определения гидроксидов железа (наиболее легко растворимая часть железных минералов) навеску каолина 0,5—1 г обрабатывают в течение 30 мин на кипящей водяной бане 25 мл 5 %-ной щавелевой кислоты. Нерастворимый остаток фильтруют, промывают 3 раза горячей водой.

В щавелевокислом растворе определяют железо, для чего к фильтрату добавляют 10 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и упаривают до выделения паров серной кислоты. Прибавляют 50 мл воды и кипятят до растворения солей. Затем осаждают гидроксид железа аммиаком, растворяют его в соляной кислоте и определяют железо бихроматным методом.

Нерастворимый остаток после растворения гидроксидов железа щавелевой кислотой обрабатывают вторично при нагревании 25 мл  $HCl$  (1:1) в течение 1 ч для определения железа оксидов и карбонатов.

После удаления железа гидроксидов и оксидов в нерастворимом остатке определяют железо, изоморфно связанное с каолинитом, для чего нерастворимый остаток обжигают при 500—550 °С в течение 2 ч, затем обрабатывают его 25 мл 12 М  $H_2SO_4$  в течение 4 ч на кипящей водяной бане. Нерастворимый остаток фильтруют и промывают. В фильтрате определяют изоморфное железо каолинита. В конечном остатке содержится железо труднорастворимых силикатов, в том числе полевых шпатов.

Определение растворимого железа комплексно-метрическими методами. По описанной схеме (см. рис. 13) суммарное содержание железа, перешедшего в растворы щавелевой и соляной кислот, определяет количество железа во всех свободных минералах, кроме пирита. В промышленных условиях содержание извлеченного в раствор железа при мокрой очистке, как правило, меньше, чем по схеме. Максимальное значение его может быть определено комплексно-метрическим методом химического фазового анализа [14].

Для определения растворимого железа могут быть применены два варианта.

1. Навеску каолина 10 г помещают в колбу, прибавляют 50 мл воды, 1 мл концентрированной соляной кислоты, 1 г комплексона III и 1 г гидросульфита натрия или 1 г аскорбиновой кислоты. Об-

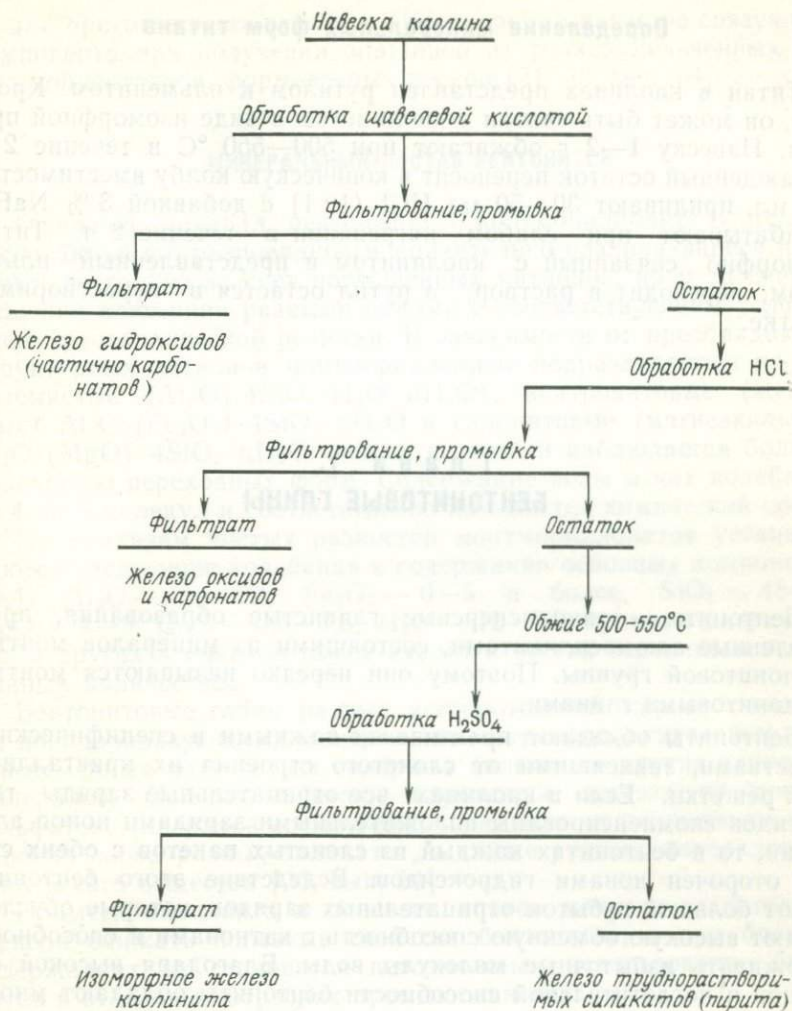


Рис. 13. Схема определения минеральных форм железа в каолинитах

работку ведут при непрерывном перемешивании в течение 1 ч при 95—100 °С. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают и определяют железо бихроматным методом.

2. Навеску каолина 10 г помещают в колбу, прибавляют 50 мл воды, 2 г «растворимой смолы», 1 мл концентрированной серной кислоты. Обработку ведут при непрерывном перемешивании в течение 1 ч при 95—100 °С. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают и определяют железо.

Содержание растворимого железа определяют по разности между содержанием его в исходной пробе и нерастворимым остатком.

## Определение минеральных форм титана

Титан в каолинах представлен рутилом и ильменитом. Кроме того, он может быть связан с каолинитом в виде изоморфной примеси. Навеску 1—2 г обжигают при 500—550 °С в течение 2 ч. Охлажденный остаток переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, приливают 30—50 мл HCl (1 : 1) с добавкой 3 % NaF и обрабатывают при слабом нагревании в течение 2 ч. Титан, изоморфно связанный с каолинитом и представленный ильменитом, переходит в раствор, а рутил остается в нерастворимом остатке.

## Глава 7.

### БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ

Бентониты — тонкодисперсные глинистые образования, представленные алюмосиликатами, состоящими из минералов монтмориллонитовой группы. Поэтому они нередко называются монтмориллонитовыми глинами.

Бентониты обладают практически важными и специфическими свойствами, зависящими от слоистого строения их кристаллической решетки. Если в каолинах все отрицательные заряды гидроксидов скомпенсированы положительными зарядами ионов алюминия, то в бентонитах каждый из слоистых пакетов с обеих сторон оторочен ионами гидроксидов. Вследствие этого бентониты имеют большой избыток отрицательных зарядов, которые обуславливают высокую обменную способность с катионами и способность удерживать избыточные молекулы воды. Благодаря высокой обменной и поглотительной способности бентониты обладают многими ценными свойствами, главными из которых являются хорошая набухаемость (водопоглощаемость), высокая адсорбирующая, связующая и отбеливающая способность, сильно выраженная способность к обмену катионами. От общего количества адсорбированных катионов и их ряда зависят физико-химические свойства глин. Связующие свойства бентонитов обусловлены наличием весьма развитой поверхности на грани твердой и жидкой фаз и, следовательно, большим запасом поверхностной энергии. Указанные свойства особенно выражены у щелочных (или истинных) бентонитов.

Бентониты используются больше, чем в 100 областях народного хозяйства. Так, они применяются в качестве адсорбента в нефтяной, жировой, красочной, парфюмерной, пищевой и других отраслях промышленности, при очистке сточных вод; в буровой техни-

ке для приготовления глинистых растворов; в качестве связующего компонента при получении окатышей из тонкоизмельченных рудных концентратов, формовочных песков [31, 36, вып. 54].

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ БЕНТОНИТОВ

Основной минерал бентонитов — монтмориллонит. В природе встречаются его разновидности, значительно различающиеся по составу, не только за счет поглощенных катионов, но и за счет замещения алюминия разными ионами с соответствующим усложнением кристаллической решетки. В зависимости от преобладающих структурных катионов монтмориллониты подразделяются на глиноземистые ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), нонtronитовые (железистые)  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и сапонитовые (магнезиальные)  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO}) \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , между которыми наблюдается большое количество переходных форм. Содержание воды в них колеблется от 4 до 8 молекул и соответственно изменяется химический состав.

По анализам чистых разновидностей монтмориллонитов устанавливаются следующие колебания в содержании основных компонентов (%):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 11—22;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0—5 и более;  $\text{SiO}_2$  — 48—56;  $\text{MgO}$  — 4—9;  $\text{CaO}$  — 0,8—3,5;  $\text{H}_2\text{O}$  — 12—24; примеси натрия, калия и других элементов также входят в состав бентонитов в переменных количествах.

Бентонитовые глины разных месторождений, наряду с главными породообразующими минералами монтмориллонитовой группы, в переменных количествах содержат включения других глинистых минералов, полевых шпатов, гидроксидов железа, карбонатов, сульфатов, минералов кремнезема, уцелевших от разложения материнских пород разных силикатов, а также рудных минералов, органического вещества [36, вып. 54].

Примеси каолинита и полевых шпатов могут в значительной степени снижать полезные свойства бентонитов, а при больших содержаниях их становится невозможным использование бентонитов в отдельных отраслях промышленности.

### ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ БЕНТОНИТОВ

Вследствие широкой распространенности бентонитов потребность в высококачественных глинах до сего времени удовлетворялась в основном за счет введения в эксплуатацию новых месторождений. Повышению качества бентонитов практически не уделялось внимания, и только обработка бентонитовых глин минеральными кислотами была одним из важных способов получения бентонитов высокого качества. В результате кислотной обработки происходит значительное изменение состава и свойств бентонитов; при этом, вероятно, частично изменяется и структура глинистых минералов, слагающих глины. В частицах бентонитов возникают

новые активные центры, с которыми связаны проявляемые обычно активированными бентонитами высокие сорбционные и каталитические свойства.

Единого режима активации различных бентонитов пока нет, в каждом конкретном случае должны быть выработаны соответствующие параметры процесса в зависимости от вещественного состава и природных особенностей данного бентонита, а также целевого назначения активированной глины.

Лучшая активация бентонита происходит при применении 15—20 %-ной соляной кислоты; азотная и серная кислоты реагируют слабее. Активированную глину высушивают, измельчают и подвергают испытанию.

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА БЕНТОНИТОВ**

Методы изучения свойств и состава бентонитов специфичны. Большое внимание уделяется определению дисперсности, влажности, набухаемости, ионнообменной способности, так как эти показатели важны для оценки эффективности использования бентонитов. Для сравнительно чистых бентонитов содержание отдельных компонентов, в частности оксидов кремния и алюминия, и их молекулярное соотношение, являются характеризующими признаками. Однако качественную характеристику бентонитов по одним только результатам их элементного анализа дать трудно.

Сложность вещественного состава бентонитов затрудняет количественный минералогический анализ, особенно при большом количестве проб. Надежное микроскопическое определение монтмориллонита возможно только при его содержании не менее 60 %. Данные о растворимости алюминиевых минералов (см. табл. 14) позволяют расшифровать состав глинистых минералов. Имеются также достаточно апробированные методики химического фазового анализа, которые можно применить для определения содержания нежелательных или вредных примесей в бентонитах (каолинита, полевых шпатов, оксидов железа, карбонатов, сульфатов), значительно снижающих их качество. Все это должно быть использовано в работах по изучению состава бентонитов [31, 48].

### **МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ И СОСТАВА БЕНТОНИТОВ [31, 48]**

#### **Определение химического состава бентонитов**

Состав бентонитов определяют из пробы, высушенной до постоянной массы при 105—110 °С. Высушенный бентонит измельчают и в нем определяют содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и потерю при прокаливании. Повышенное

содержание оксида алюминия (более 25 %) в природных бентонитах и потери при прокаливании (более 10 %) указывают на присутствие в глинах минералов каолининовой группы и повышенное содержание  $K_2O$  (более 1,5 %) — гидрослюд. Если в глинах обнаруживается больше 3 %  $MgO$ , то пробу следует подвергнуть минералогическому анализу на палыгорскит ( $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \times 5H_2O$ ). Глины, содержащие более 5 %  $CaO$  и  $FeO + Fe_2O_3$ , низкокачественны.

### Определение дисперсности бентонитов

Одной из важных природных особенностей бентонитов является их дисперсность, которая находится в функциональной зависимости от ряда и количества обменных катионов глин: чем больше в диффузионном слое частиц бентонита обменных катионов щелочных металлов, обычно натрия, тем выше его дисперсность.

Количество тонкодисперсных частиц с размерами меньше 1,5 мкм в высококачественных щелочных бентонитах в природном виде обычно может достигать 90 %, а в отдельных случаях и больше. В случае предварительной обработки бентонитов натриевыми солями увеличивается выход тонкодисперсных частиц. Определение дисперсности бентонитов производят следующим образом.

10 г глины, измельченной до 1 мм и высушенной при 110°C, помещают в банки, плотно закрытые крышками, добавляют 300 мл дистиллированной воды, перемешивают в течение 10—15 ч на агитаторе. После этого суспензию пропускают через сито 74 мкм.

Оставшийся на сите материал, представляющий собой грубодисперсную фракцию I с частицами более 74 мкм, переносят в фарфоровую чашку, высушивают в термостате при 110 °C и взвешивают.

Прошедшую через сито суспензию переносят в мерный цилиндр вместимостью 500 мл, доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают палочкой с резиновым наконечником и оставляют на 24 ч. Через сутки суспензию с неосевшими частицами глины размером менее 1,5 мкм с помощью сифона осторожно (не захватывая осадка) сливают из цилиндра в мерную колбу вместимостью 500 мл и взвешивают.

Дисперсность глин по фракциям выражается в процентах.

На основании результатов взвешивания колбы с суспензией и той же колбы с дистиллированной водой вычисляется масса тонкодисперсной глинистой фракции III с частицами менее 1,5 мкм по формуле

$$P = \frac{d(A-B)}{d-1} = 1,58(A-B),$$

где  $A$  — масса мерной колбы с суспензией;  $B$  — масса мерной колбы с дистиллированной водой, имеющей температуру суспензии;  $P$  — масса глины фракции III;  $d$  — плотность тонкодисперсной глинистой фракции, принятая 2,72 г/см<sup>3</sup>.

Оставшаяся на дне цилиндра после слива тонкодисперсной фракции III фракция II, представляющая собой агрегированные глинистые частицы размером от 1,5 до —74 мкм, определяется по разности 100 минус фракции I и III.

### Определение влажности бентонитов

Бентонитовые глины характеризуются высокой водопоглощаемостью или влагоемкостью по сравнению с другими типами глин. Наиболее влагоемки щелочные бентониты. В бентонитах вода может находиться в так называемой свободной форме, сравнительно легко отделяемой, а также в связанной форме, удерживаемой обменными катионами.

Под влажностью бентонита понимается содержание в нем гигроскопической влаги, выраженное в процентах к массе влажного бентонита. Бентониты могут содержать больше 40 % влаги.

Навеску бентонита 20 г отвешивают с точностью до 0,01 г в предварительно высушенной чашке и сушат в сушильном шкафу до постоянной массы при 110 °С, охлаждают до комнатной температуры (охлаждение проб перед взвешиванием производят в эксикаторе с безводным хлоридом кальция или концентрированной серной кислотой) и снова взвешивают.

Влажность  $W$  (в %) вычисляют по формуле

$$W = \frac{A - B}{A} 100,$$

где  $A$  — масса глины до высушивания г;  $B$  — масса глины после высушивания, г.

### Определение бентонитового числа

Бентонитовое число показывает, какой объем воды необходим для образования геля бентонита. Для определения бентонитового числа 4 г высушенного, измельченного и просеянного бентонита и 0,2 г свежепрокаленного оксида магния помещают в фарфоровую ступку и смачивают небольшим количеством воды комнатной температуры (из заранее отмеренных 100 мл) так, чтобы получилось густое тесто. Тесто растирают пестиком и по мере растирания в него добавляют воду до получения суспензии, которую из ступки сливают в градуированный цилиндр с пробкой. Ступку смывают остатком взятой воды. Цилиндр с суспензией взбалтывают и оставляют отстаиваться в течение 24 ч.

Бентонитовое число  $B$  (в мм) вычисляют по формуле

$$B = 100 - V,$$

где 100 — объем приливаемой воды, мл;  $V$  — объем оставшейся воды после образования геля бентонита, мл.

При значении бентонитового числа 80 бентонит считается качественным.

## Определение набухаемости бентонитов

Набухаемость характеризует свойство бентонитов увеличиваться в объеме при поглощении воды. Вода, проникая по капиллярам к первичным частицам бентонита, образует вокруг них водные оболочки. Вследствие этого происходит удаление частиц друг от друга и значительное увеличение общего объема глины. Поскольку различные бентониты обладают неодинаковой набухаемостью в воде, то их можно классифицировать по этому признаку. Установлено, что чем больше набухаемость глины, тем лучше ее связующие свойства. В водной среде наиболее высокой набухаемостью обладают щелочные бентониты, которые способны впитывать более чем десятикратное количество воды, увеличиваясь при этом в объеме больше чем в 10 раз. Щелочноземельные бентониты, обменный комплекс которых представлен кальцием и магнием, набухают в воде слабо, а некоторые из них (метаморфизированные) практически не набухают. Большое отрицательное влияние на набухаемость бентонитов оказывает наличие в них растворимых в воде солей, особенно солей щелочноземельных металлов.

Качественное определение бентонита заключается в следующем: подсушенные кусочки испытуемого образца величиной в 1 см<sup>3</sup> опускают в чашечку с водой. Уже через 1—2 мин кусочки бентонита начинают набухать и на их поверхности образуется бархатистый слой; при этом компактность кусочков почти не нарушается. В отличие от истинных бентонитов, суббентониты и другие разновидности глины в воде распадаются на отдельные частицы, которые сползают вниз, образуя рыхлую массу в виде конуса.

Для количественного определения набухаемости берется мерный цилиндр вместимостью 100 мл и взвешивается. В него засыпается навеска бентонита в 20 г (влажность 5—8 %), замеряется высота засыпанного материала. В цилиндр заливают дистиллированную воду комнатной температуры до отметки 100 мл, закрывают резиновой пробкой и взбалтывают, через 24 ч отстоявшуюся воду осторожно отсифонивают, затем замеряют высоту осадка. Цилиндр с осадком взвешивают и вычисляют, во сколько раз масса и объем осадка больше массы и объема первоначально взятой пробы бентонита. Изменение массы характеризует собой набухаемость бентонита, а объем после набухания (в см<sup>3</sup>), отнесенный к массе бентонита (в г), характеризует объем набухания.

Набухаемость бентонитов может быть также определена по интенсивности впитывания влаги в продолжении определенного промежутка времени с помощью специального прибора [31]. Он представляет собой горизонтальную тонкую стеклянную трубку, к которой прикреплена шкала с делениями. С помощью резиновой трубки прибор соединяется со стеклянной воронкой, в которую вдевается круглая перфорированная фарфоровая пластинка. Стеклянная трубка устанавливается горизонтально, строго на одном уровне с поверхностью перфорированной пластинки.

С помощью этого прибора набухаемость определяют следующим образом: воздушно-сухую глину измельчают до 0,2—1 мм. Навеску глины 0,15—0,5 г (в зависимости от диаметра стеклянной трубки) всыпают в стеклянный цилиндр, дно которого покрыто фильтровальной бумагой, и встряхивают; при этом глина равномерно распределяется по фильтровальной бумаге слоем высотой 1—2 мм. Цилиндр смазывают по краям тонким слоем вазелина, тогда кружок из фильтровальной бумаги легко пристает к цилиндру. Прибор наполняют дистиллированной водой (для удаления пузырьков воздуха) через перфорированную пластинку воронки постепенно, таким образом, чтобы пузырьки воздуха не застряли в резиновой и стеклянной трубках. Затем стеклянную трубку устанавливают горизонтально на одной оси с перфорированной пластинкой. Излишек воды удаляют прикладыванием фильтровальной бумаги к перфорированной пластинке до установления мениска в стеклянной трубке на нуле. После этого цилиндр с навеской ставят в воронку на перфорированную пластинку. В этот момент включают секундомер и производят отсчет впитываемой воды по шкале через каждые 5 с. После первой минуты отсчет делают каждые 20 с. Через 12 мин замеры повторяют каждую минуту, а затем каждые 3—5 мин. По истечении 30 мин опыт прекращают.

По результатам наблюдений строят кривую в системе координат: время — абсцисса, количество впитанной воды — ордината. Для сравнения желательно предварительно построить кривые для характерных щелочных, например для аскангеля, и щелочноземельных — асканглины, гумбрина и других бентонитов.

### **Определение ионнообменной способности бентонитов**

Одна из важнейших характеристик бентонита — их высокая ионнообменная способность, т. е. способность поглощать катионы различных, главным образом щелочных (натрий, калий) и щелочноземельных (кальций, магний) металлов. Свойства бентонитов в значительной степени зависят от того, какие обменные катионы в них преобладают. Большое содержание обменных катионов натрия и калия характерно для набухающих высокодисперсных бентонитов, а большое содержание обменных катионов кальция и магния — для щелочноземельных бентонитов, которые в воде набухают слабо или практически не набухают.

Для характеристики ионнообменной способности бентонитов определяется их общая обменная емкость, т. е. сумма всех обменных катионов и отдельно щелочноземельных катионов, которые выражаются в молях на 100 г сухой глины.

Общая обменная емкость бентонитов хорошего качества колеблется в пределах 0,08—0,1 моль на 100 г глины, в гидрослюдистых глинах 0,03—0,04 моль, а в каолиновых глинах 0,005—0,01 моль.

## Определение обменной емкости бентонитов

Прежде чем приступить к определению обменной емкости глины, необходимо испытать ее на карбонатность, гипсоносность и засоленность. Предварительное качественное испытание глины дает возможность получить представление о характере примесей в ней и правильно выбрать метод определения обменной емкости.

Карбонатность глин устанавливают по вскипанию пробы (навеска 1 г глины) от прибавления нескольких капель 10 %-ного раствора соляной кислоты.

Гипсоносность определяют по содержанию  $\text{SO}_4^{2-}$  в солянокислой вытяжке. Для этого 1—2 г глины обрабатывают пятикратным количеством 0,2 М раствора  $\text{HCl}$ , вытяжку отфильтровывают, затем к фильтрату добавляют несколько капель 10 %-ного раствора  $\text{BaCl}_2$ . Если имеется гипс, то выпадает белый осадок  $\text{BaSO}_4$ .

Засоленность глины проверяют качественной пробой на  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Проба на  $\text{Cl}^-$ : берут в пробирку 5 мл водной вытяжки, которая готовится добавлением нескольких мл воды к 1—2 г глины, подкисляют ее азотной кислотой (2—3 капли), прибавляют несколько капель раствора нитрата серебра и перемешивают. По величине осадка  $\text{AgCl}$  устанавливают содержание  $\text{Cl}^-$ .

Количество $\text{Cl}^-$	мг/л
Опалесценция, слабая муть	1—10
Сильная муть	10—50
Хлопья оседают не сразу	50—100
Белый объемистый осадок	Более 100

Проба на  $\text{SO}_4^{2-}$ : берут несколько миллилитров водной вытяжки, подкисляют двумя-тремя каплями  $\text{HCl}$  и затем добавляют несколько капель 10 %-ного раствора  $\text{BaCl}_2$ . Если выпадает белый осадок, значит  $\text{SO}_4^{2-}$  имеется в глине. По величине осадка устанавливается приблизительно содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Количество $\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л	
Слабая муть через несколько минут	1—10
Слабая муть, появляющаяся сразу	10—100
Сильная муть	100—500
Большой осадок быстро садится на дно	Более 500

Обменная емкость может быть определена одним из следующих методов.

Определение обменной емкости метиленовым методом. Навеску глины 0,3 г, предварительно высушенной при 110 °С, переносят в коническую колбу и к ней добавляют 50 мл 0,3 %-ного раствора метиленового синего. Колбу с содержимым встряхивают на аппарате в течение 20 мин и оставляют в покое на ночь с целью лучшей адсорбции красителей. Из осветленной ча-

сти отстоявшегося за ночь раствора отбирают пипеткой 1 мл и переносят в мерную колбу объемом 100 мл, добавляют 99 мл дистиллированной воды и взбалтывают. Полученный разбавленный раствор фотометрируют на фотоколориметре.

Строят калибровочную кривую по растворам сравнения метиленового синего следующих концентраций (в %): 0,0001, 0,0002; 0,0004; 0,0006, 0,0008. На абсциссе откладывается концентрация раствора метиленового синего, а на ординате — его оптическая плотность.

Обменная емкость в молях на 100 г глины определяется по формуле

$$E = \frac{(C - C_1) d \cdot 50 \cdot 100}{m \cdot 319,9 \cdot 100},$$

где  $C$  — начальная концентрация метиленового синего;  $C_1$  — концентрация раствора после адсорбции;  $d$  — разбавление; 50 — количество взятого раствора;  $m$  — навеска; 319,9 — постоянная для метиленового синего.

Описанный метод дает удовлетворительные результаты при емкостях в пределах 0,07 моль и больше. На глине с низкой емкостью метод дает заниженные показатели. Для низкосортных бентонитов лучше пользоваться олеатным методом.

Определение обменной емкости олеатным методом.

Метод основан на связывании целочноземельных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  после их вытеснения хлоридом бария) олеиновой кислотой в малорастворимые соли.

Титрованием глинистой суспензии водно-спиртовым раствором олеата калия можно определить общее количество щелочноземельных катионов, содержащихся в общем обменном комплексе глин.

Для определения общего обменного комплекса в стакан помещают 1 г глины, доведенной до постоянной массы (100 °С), добавляют 50 мл дистиллированной воды, капают 10—15 мин, прикрыв часовым стеклом для лучшего диспергирования. В горячий раствор приливают 10 мл 0,25 М раствора  $\text{BaCl}_2$ , кипятят 5 мин, охлаждают и фильтруют. К оставшемуся осадку снова добавляют 5 мл 0,25 М раствора  $\text{BaCl}_2$ , кипятят 5 мин и фильтруют через тот же фильтр.

Осадок на фильтре промывают небольшими порциями горячей воды четыре-пять раз, после чего воронку с осадком переносят на мерную колбу вместимостью 100 мл, прорывают фильтр, осадок смывают в колбу и доводят до метки водой. После перемешивания через сухой фильтр отфильтровывают 60—70 мл раствора в коническую колбу. К 50 мл этого раствора добавляют 100 мл воды и 10 мл аммиачного раствора, титруют олеатом калия до устойчивой пены. Остаток из мерной колбы сливают в колбу, из которой взяли 50 мл раствора, добавляют 100 мл дистиллированной воды,

10 мл аммиачного раствора и титруют олеатом калия. Определяют количество молей при первом и втором титровании на 100 г глины по формуле

$$E = \frac{(V_2 - V_1) M \cdot 100}{m},$$

где  $V_2$  — количество олеата калия, которое пошло на титрование глины на фильтре и остатка фильтрата, мл;  $V_1$  — количество олеата калия, которое пошло на титрование фильтрата, содержащего водорастворимые соли, мл;  $M$  — молярность олеата калия;  $m$  — навеска испытуемого образца, г.

Для определения щелочноземельных катионов 1 г доведенной до постоянной массы глины помещают в стакан вместимостью 200 мл, заливают 50 мл дистиллированной воды, накрывают часовым стеклом, кипятят 10 мин, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки, взбалтывают и тотчас фильтруют 60—70 мл полученного раствора в коническую колбу. Из фильтрата берут 50 мл и титруют олеатом калия до устойчивой пены.

Остаток из мерной колбы сливают в коническую колбу, из которой взяли 50 мл фильтрата, и производят второе титрование. Результаты рассчитывают в молях на 100 г глины по формуле

$$E = \frac{(V_2 - V_1) M}{m} 100.$$

В результате получают катионы в степени окисления 2. Количество катионов в степени окисления 1 определяют по разности молей общей обменной емкости и количеством катионов в степени окисления 2.

Для проведения анализа готовят следующие реактивы.

**Олеат калия.** 15 г олеиновой кислоты растворяют в 100 мл этилового спирта (60°), отдельно растворяют 3—4 г КОН в 400 мл воды. Растворы смешивают, взбалтывают и оставляют в покое на 3—4 дня, после чего мутный раствор отфильтровывают и устанавливают молярность олеата калия. Для этого берут 10 мл 0,025M BaCl<sub>2</sub>, добавляют 150 мл воды и 10 мл аммиачного раствора. Титрование ведут при энергичном взбалтывании. После образования устойчивой пены кипятят в течение 2—3 мин, охлаждают и дотитровывают. Молярность олеата калия вычисляют по формуле

$$M = \frac{V_1 \cdot M_1}{V_2},$$

где  $M$  — молярность олеата калия;  $V_1$  — объем BaCl<sub>2</sub>, взятого для титрования;  $M_1$  — молярность BaCl<sub>2</sub>;  $V_2$  — объем олеата калия, пошедшего на титрование.

Раствор BaCl<sub>2</sub>, 0,05M. На аналитических весах берут навеску 6,11 г BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, растворяют в 0,8 л дистиллированной воды, затем доливают этой же водой до метки 1 л и хорошо перемешивают.

Аммиачный буферный раствор. В небольшом количестве дистиллированной воды растворяют 40 г NH<sub>4</sub>Cl, вливают 30 мл 25 %-ного раствора NH<sub>4</sub>OH, доводят до метки 1 л дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

## Глава 8. КВАРЦЕВЫЕ ПЕСКИ

Кварцевый песок относится к широко распространенному минеральному сырью. Ценность кварцсодержащих пород обусловлена их высокой огнеупорностью, стойкостью к воздействию большинства кислот и щелочей, способностью образовывать стойкие, диэлектрические, прозрачные стекла и химические соединения, обладающие ценными техническими свойствами. Различают две основные группы кварцевых песков: 1) пески массового потребления, применяемые в гражданском и дорожном строительстве, при изготовлении бетона, железобетона, портландцемента, кирпича, 2) пески узкого назначения, используемые при изготовлении фарфора, фаянса, динаса, в литейном и других производствах.

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ

Кроме кварца, который является преобладающим минералом, в кварцевом песке обычно присутствуют другие разновидности кремнезема — кремень, а иногда также халцедон и опал. Примеси в кварцевых песках — глинистые минералы, полевые шпаты, слюды, оксиды железа (лимонит, гематит, магнетит, ильменит), глауконит, рутил, органическое вещество, а также обломки известняка, сланцев и прочих пород. В зависимости от доминирующей примеси различают пески кварцево-полевошпатовые, кварцево-слюдистые и др.

Сведения о содержании свободной и связанной кремнекислоты в рудах важны для технологии обогащения кварцевого песка и разработки научно обоснованных мероприятий по борьбе с силикозом легких, который вызывается длительным вдыханием пыли, содержащей тонкодисперсный кварц.

### ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ

Возросшие требования к качеству выпускаемого стекла и увеличенный спрос на стекла высокой светопрозрачности обусловили резкое повышение требований, предъявляемых к качеству стекольного песка как по гранулометрическому составу, так и по содержанию свободной кремнекислоты и особенно красящих оксидов железа. Ниже приводятся требования к качеству кварцевого песка при изготовлении различных изделий из стекла [36, вып. 2].

1. В стекольном песке кроме кремнезема допускаются компоненты, содержащие только стеклообразующие оксиды алюминия,

Требования к качеству кварцевого песка  
при изготовлении различных стекольных изделий

Класс песка	Содержание, %		Стеклообразные изделия
	SiO <sub>2</sub> не менее	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> не более	
А	99,8	0,010	Оптическое стекло, свинцовый хрусталь
Б	99,3	0,015	Листовое, увиоловое стекло, бесвинцовый хрусталь, сортовая посуда, фары
В	99,3	0,03	Техническое, витринное, зеркальное стекло, хозяйственная посуда, оконное улучшенное, осветленная тара, парфюмерное стекло повышенного качества
Г	99,5	0,05	Обычное оконное, парфюмерное, лабораторное, фотостекло, консервная тара
Д	98,5	0,08	Полубелое оконное, бутылочное, тарное стекло, стеклянные трубы, лампы накаливания, стекловолокно
Е	98,5	0,2	Пеностекло, черепица, аккумуляторные банки
Ж	98,5	2,0	Темная тара, темные бутылки

магния, калия и натрия в количествах, регламентированных настоящим требованием.

2. Основной показатель качества стекольного песка — содержание в нем железа (в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Остальные окрашивающие примеси (оксиды кобальта, никеля, марганца, хрома, титана, ванадия и др.) не нормируются.

3. По качественной характеристике стекольный песок разделяется на семь классов, которые соответствуют применению его в производстве различных изделий (табл. 15).

Природные пески обычно содержат повышенное количество оксидов железа, и поэтому из них трудно получить стекла высокого качества. В связи с этим заводы, производящие такое стекло, работают на обогащенных песках, причем для части продукции может быть применена химическая доводка.

Гидроксиды железа в песках находятся в виде тончайших пленок и примазок на поверхности кварца, которые эффективно удаляются предварительной многостадийной обдиркой песков перед флотацией с выводом шламов после каждой стадии обдирки. Минералы железа могут быть удалены при помощи магнитной сепарации.

Разработанный режим обогащения классифицированных песков крупностью 0,5—0,1 мм обеспечивает получение кварцевых песков с содержанием железа 0,055—0,06 % при выходе 80—81 %. Снижение содержания оксида железа до 0,011 %, необходимое для изготовления хрустального стекла, достигается путем кислотной обработки флотационного концентрата в 18 %-ном растворе соляной кислоты [19].

Для промышленной оценки кварцевых песков разведываемых месторождений, а также для выяснения их технологических свойств, наряду с химическими и минералогическими анализами широко применяют гравитационный и химический фазовый анализ для определения содержания минеральных форм кремнезема и железа [46].

Для максимального удаления железа из песков при их обогащении важно знать, как железо распределяется по минеральным составляющим. Примеси в стекольных песках, содержащие железо, могут быть разделены на пять групп: 1) глина в виде дисперсных частиц и примазок, пигментированных оксидами и гидроксидами железа; 2) индивидуализированные железосодержащие минералы; 3) пленки гидроксидов железа на зернах кварца; 4) крупные включения железосодержащих минералов внутри зерен кварца; 5) тонкодисперсные включения железосодержащих минералов, твердые растворы железа в кварце, силикаты железа.

## МЕТОДИКИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ

### Определение кварца фторидным методом

Кварц определяется по методике, изложенной на стр. 111 [41]. Эта методика проверена разными исследователями на различных видах сырья. Полученные данные показали достаточную надежность метода и вполне удовлетворительную воспроизводимость.

Основной причиной погрешностей в фазовом анализе является сильное переизмельчение проб, что приводит к получению заниженного содержания кварца. Это объясняется тем, что растворимость кварца с уменьшением крупности его зерен начинает увеличиваться. Так, при крупности  $-150+100$  мкм растворимость кварца составляет 1 %, при  $-100+74$  — 3 %, при  $-74+43$  — 5 %, при  $-43+10$  — 8 %.

В результаты фазового анализа нужно вносить поправку на растворимость кварца в соответствии с его крупностью.

### Определение опала

Метод основан на избирательном растворении аморфной гидратированной формы кремнекислоты в разбавленном растворе гидроксида натрия в условиях, при которых силикатные минералы и кварц не растворяются.

Навеску пробы 0,5—1,0 г, измельченной до  $-0,1$  мм, помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 200 мл, добавляют 25—50 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия, хорошо взбалтывают и нагревают в течение 30 мин на кипящей водяной бане. Затем прибавляют 50—75 мл горячей воды и фильтруют через плотный

беззольный фильтр (синяя лента) в полиэтиленовый стакан\*, промывают горячей водой 4 раза. Фильтрат переносят в стеклянный стакан, нейтрализуют по метилоранжу соляной кислотой и упаривают до влажных солей. Затем приливают 5—7 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения, прибавляют 10 мл 1 %-ного раствора желатины, энергично перемешивают стеклянной палочкой в течение 3 мин, после этого приливают 30 мл горячей воды (70°C), хорошо перемешивают и дают отстояться 30 мин на теплом месте. Фильтруют через фильтр (белая лента), промывают горячей водой. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, прокаливают при 900°C и взвешивают. Осадок в тигле смачивают 1 мл воды, добавляют 5 капель серной кислоты (1 : 1), 4 мл плавиковой кислоты, а дальше поступают как обычно.

Содержание кремнекислоты, находящейся в пробе в виде опала, вычисляют по убыли массы остатка, обрабатываемого плавиковой кислотой.

### Определение минеральных форм железа в стекольных песках

Определение количества железа в глинистых примесях. Из средней пробы песков берется навеска 100 г, которая помещается в коническую колбу вместимостью 1 л с водой, многократно взбалтывается, при этом взмучиваются глинистые минералы. После непродолжительного отстаивания образовавшуюся тонкую взвесь (шламы) сливают. Затем в колбу снова наливают воду, взбалтывают и вновь сливают. Операцию повторяют до полного осветления промывкой воды.

При наличии значительного количества глинистых примесей отмучивание их ведут в гидравлических классификаторах с удалением частиц 50 или 20 мкм. В этом случае берут навеску до 200 г.

Песок после отмучивания высушивают при 110 °C и взвешивают на технических весах, затем от него отбирают пробу на химический анализ для определения оксида железа и алюминия.

Выход глинистых примесей  $V_r$  (в %) находят по формуле

$$V_r = \frac{a - b}{b} 100,$$

где  $a$  — навеска исходной пробы песка, г;  $b$  — масса сухого песка после отмучивания, г.

Количество связанных с глинистыми примесями оксидов железа  $C_A$  (в %), отнесенное к содержанию его в исходном песке, составляет

$$C_A = \left[ 100 - \frac{m}{k} (100 - V_r) \right],$$

где  $m$  — содержание оксидов железа в песке после отмучивания, %;  $k$  — содержание оксидов железа в исходном песке, %.

\* При фильтровании раствора в стеклянную посуду в приемник необходимо предварительно налить 2 мл концентрированной соляной кислоты.

Полученное значение  $C_A$  определяет возможную степень удаления железа из песка при извлечении из него глинистых примесей.

Определение железа в железосодержащих минералах. Навеску 30—50 г отмученного песка помещают в делительную воронку с жидкостью плотностью 2,7—2,9\*. Достаточно полное осаждение тяжелых минералов происходит при толщине плавающего слоя песка не больше 3—5 мм. Содержимое всплывшей легкой фракции необходимо периодически помешивать стеклянной палочкой, после чего воронку следует закрывать плоским стеклом.

Разделение в тяжелой жидкости производится до тех пор, пока после перемешивания легкой фракции не прекратится падение тяжелых минералов. Обычно осаждение продолжается не более 2 ч, при малых размерах зерен песка может продолжаться до 6 ч. Поэтому при наличии в пробе свыше 50 % зерен кварца меньше 74 мкм рекомендуется делить пробы в тяжелой жидкости в центрифуге.

По окончании осаждения осторожно открывают кран делительной воронки и вместе с частью жидкости выпускают тяжелую фракцию минералов на приготовленный фильтр. Оставшуюся в воронке жидкость с легкой фракцией песка выпускают через кран на другой фильтр.

Воронки и фильтр должны быть сухими. Выделенные фракции промывают на фильтрах. При разделении песка в бромформе или тетрабромэтано фракции промывают чистым бензином, спиртом, или эфиром. При разделении песка в жидкостях Туле, Рорбаха, М-44, 45, 163, полученные фракции промывают водой.

Тяжелую и легкую фракции высушивают при 110 °С взвешивают и анализируют. В тяжелой фракции определяют железо и хром, в легкой — железо.

Выход тяжелых минералов  $V_T$  (в %) определяют по формуле

$$V_T = \frac{б}{а} \cdot \frac{100}{100 + B_T} \cdot 100,$$

где  $а$  — навеска отмученного песка, г;  $б$  — масса тяжелой фракции, г.

Кроме того, количество связанного с тяжелыми минералами железа  $C_B$  (в %), отнесенное к содержанию его в исходном песке  $C_A$  (в %), находят по формуле

$$C_B = \left\{ 100 - C_A - \frac{п}{к} [100 - (V_T + V_L)] \right\},$$

где  $п$  — содержание оксида железа в легкой фракции, %;  $к$  — содержание оксида железа в исходном песке, %.

Значение  $C_B$  определяет возможную степень удаления железа из песка в тяжелую фракцию.

\* При содержании в песке тяжелых минералов меньше 0,1 % навеска должна быть увеличена.

Определение железа гидроксидов. Навеску легкой фракции 30 г помещают в плоскодонную колбу и добавляют 100 мл 5 % раствора щавелевой кислоты. Содержимое колбы периодически взбалтывают при слабом подогреве в течение 30 мин. При этом пленки гидроксидов железа, покрывающие зерна песка, растворяются, а освобожденные, ранее сцементированные гидроксидами железа мельчайшие частицы некоторых примесей образуют муть.

Образовавшийся мутный раствор сливают и заливают новую порцию раствора щавелевой кислоты и повторяют обработку осадка до получения осветленного раствора, как это делалось в начале анализа для отделения глинистых частиц. Обычно достаточно двух обработок.

Хорошо промытый песок высушивают при 110 °С и взвешивают. От него отбирают пробу на химический анализ для определения железа. Выход пленок гидроксидов железа на зернах кварца  $V_{\Pi}$  (в %) находят по формуле

$$V_{\Pi} = \frac{a - b}{a} \frac{100}{100 + V_{\Gamma}} \frac{100}{100 + V_{\Gamma}} 100,$$

где  $a$  — навеска легкой фракции, г;  $b$  — масса песка после обработки щавелевой кислотой, г.

Количество оксида железа  $C_B$  (в %), соответствующее количеству гидроксидов железа в виде пленок и отнесенное к содержанию его в исходном песке, составит

$$C_B = \left\{ 100 - (C_A + C_B) - \frac{V}{K} [100 - (V_{\Gamma} + V_{\Gamma} + V_{\Pi})] \right\},$$

где  $v$  — содержание оксида железа в песке после обработки щавелевой кислотой, %.

Найденное значение  $C_B$  определяет возможную степень удаления железа из песка в виде пленок гидроксидов железа.

Определение железа в виде крупных железосодержащих включений внутри зерен кварца. Из песка, обработанного щавелевой кислотой, берут навеску 4 г и в агатовой или кварцевой ступке тщательно измельчают до превращения ее в тонкий порошок < 43 мкм. Столь тонким измельчением песка достигается практически полное раскрытие зерен кварца.

Сокращением измельченной пробы отбирается навеска 2 г и помещается в стеклянный стакан вместимостью 100—150 мл. В стакан заливают 25 мл царской водки, затем его закрывают часовым стеклом, ставят на водяную баню и подогревают в течение 1 ч, с периодическим перемешиванием раствора стеклянной палочкой. Более крупные включения железосодержащих минералов, освобожденные при измельчении зерен кварца, растворяются. Нерастворившийся остаток после декантации раствора промывают горячей водой и высушивают при 110 °С, потом взвешивают и определяют содержание в нем оксида железа. Оксиды железа, оставшиеся в осадке, являются неизвлекаемыми из песка. Они могут быть труднорастворяемыми железосодержащими силикатами, твердыми

растворами железа в кварце и тонкодисперсными, вплоть до эмульсионных, включениями, оставшимися в зернах кварца, несмотря на столь тонкое измельчение песка.

Выход железосодержащих включений  $V_{\text{вк}}$  (в %) определяют по формуле

$$V_{\text{вк}} = \frac{a-b}{a} \frac{100}{100+V_{\Gamma}} \frac{100}{100+V_{\text{T}}} \frac{100}{100+V_{\text{П}}} 100,$$

где  $a$  — навеска измельченного песка, г,  $b$  — масса песка после обработки царской водкой, г.

Количество железа, связанного с железосодержащими включениями  $C_{\Gamma}$  (в %), отнесенное к содержанию его в исходном песке, составит

$$C_{\Gamma} = \left[ 100 - (C_{\text{А}} + C_{\text{Б}} + C_{\text{В}}) - \frac{e}{k} \right] [100 - (V_{\Gamma} + V_{\text{T}} + V_{\text{П}} + V_{\text{вк}})],$$

где  $e$  — содержание оксида железа в песке после обработки царской водкой, %.

Найденное значение  $C_{\Gamma}$  определяет возможную степень удаления железа из песка в виде наиболее крупных включений железосодержащих минералов.

Определение неизвлекаемого железа песков. Анализом конечного нерастворимого остатка, полученного после обработки тонкоизмельченного песка царской водкой, определяют минимальное содержание железа в кварцевом концентрате при его химической доводке. Какую часть оно составляет от исходного содержания железа в песке, можно определить по разности  $C_{\text{Д}}$  (в %) между исходным количеством и суммарным во всех выделенных железосодержащих продуктах. Если принять исходное количество железа за 100 %, то получим следующее выражение:

$$C_{\text{Д}} = 100 - (C_{\text{А}} + C_{\text{Б}} + C_{\text{В}} + C_{\Gamma}).$$

## Глава 9.

### ТАЛЬКОВЫЕ ПОРОДЫ

Тальк широко применяется в различных отраслях промышленности в качестве основного сырья и наполнителя. Он хорошо обрабатывается, легко измельчается, химически, термически стоек, обладает диэлектрическими свойствами. Все эти свойства обуславливают использование тальковых пород в бумажной, лакокрасочной, кабельной, резиновой отраслях промышленности, а также при изготовлении керамических изделий. В СССР в последние годы основная масса молотого талька используется в производстве кровельных материалов, облицовочных плит и ядохимикатов [36, вып. 1].

## МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ТАЛЬКОВЫХ ПОРОД

Состав талька теоретически может быть представлен формулой  $Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$ , которой соответствует содержание (%):  $MgO$  — 31,7,  $SiO_2$  — 63,5,  $H_2O$  — 4,8. В некоторых разновидностях талька часть  $MgO$  (до 6 %) замещена  $FeO$ , могут присутствовать также в небольшом количестве  $Al_2O_3$  (обычно до 2 %),  $MnO$ ,  $Cr_2O_3$ . Сопутствующими тальку минералами в тальковых породах и рудах являются серпентин, хлорит, карбонаты (магнезит, доломит, кальцит, брейнерит), тремолит, кварц, рудные минералы, гематит, магнетит [32].

Тальковые породы с содержанием талька больше 75 % называются талькитами. Породы с меньшим содержанием талька различаются по минеральному составу: магнезит-тальковые, хлорит-тальковые, тремолит-тальковые и т. д. Массивные разности пород, которые можно подвергнуть распиловке, называются тальковыми камнями.

Генетический тип тальковых руд в заметной степени характеризует качество талька: в карбонатных породах тальк наиболее свободен от примесей, тальк серпентинового типа загрязнен примесями, красящими оксидами железа.

Вредной примесью в тальковом сырье является железо. Цвет талька зависит не только от абсолютного количества железа, но также и от его минеральной формы. Железо в тальковом сырье представлено гидроксидами, оксидами, карбонатами и силикатами. Кроме того, железо часто входит в решетку самого талька.

В некоторых рудах цветных и редких металлов тальк встречается как пороодообразующий минерал в переменных количествах от нескольких процентов до 30—50 %. В этом случае он может оказаться вредной примесью, так как нарушает процесс извлечения рудных минералов.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТАЛЬКОВЫХ ПОРОД

Лишь талькиты не требуют предварительного обогащения, но для других разновидностей оно необходимо, начиная с простой рудоразборки или классификации на ситах, воздушной и водной классификации.

Широко применяются в последние годы в практике обогащения тальковых руд флотационные методы, впервые предложенные и разработанные в СССР. В комбинации с физическими методами обогащения (концентрацией на столах, магнитной сепарацией) они позволяют получать концентрат с содержанием талька 90 %.

## ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ТАЛЬКОВЫХ ПОРОД

В породах, содержащих кроме талька карбонаты, серпентин, хлорит и другие аналогичные минералы, тальк может быть определен достаточно точно. Определение основано на свойстве талька

не растворяться в кислотах даже при нагревании. Содержание талька в тальковом концентрате определяют по выходу нерастворимого остатка, получаемого после обработки продукта раствором соляной кислоты (1 : 3) в течение 1 ч при нагревании в кипящей водяной бане.

Однако, как показали результаты исследований вещественного состава талькосодержащих пород и продуктов их обогащения, не всегда сопутствующие тальку железные минералы переходят в раствор при обработке раствором соляной кислоты указанной концентрации. Например, гематит в основной массе может остаться в нерастворимом остатке вместе с тальком, поэтому в Уралмеханобре содержание талька определяют по нерастворимому остатку после обработки пробы раствором концентрированной кислоты. Кроме талька в этом случае в нерастворимом остатке может находиться только тремолит (содержание его определяют по кальцию) и кварц, определяемый в отдельной навеске.

Установлено, что железо (II), изоморфно входящее в решетку самого талька, менее вредно, чем железо (III), входящее в состав сопутствующих минералов. Поэтому предусмотрено определение содержания общего железа и железа, растворимого в соляной кислоте. Содержание железа в нерастворимом остатке относят на железо, изоморфно связанное с тальком.

Если требуется определить содержание гематита, дополнительно обрабатывают пробу соляной кислотой (1 : 4) при нагревании. При указанной обработке в раствор переходят гётит, магнетит, брейдерит, хлориты, а гематит вместе с тальком остается в нерастворимом остатке. Гематит может быть растворен концентрированной соляной кислотой при нагревании.

Изоморфное железо можно определить гравитационным методом. При разделении пробы в тяжелую жидкости плотностью 2,85 тальк переходит в легкую фракцию, а железосодержащие минералы, не связанные с тальком, выделяются в тяжелую фракцию. Выход талька и содержание в нем железа обычно на 1,5—2 % выше, чем по данным, полученным в результате избирательного растворения железных минералов, в основном за счет их пленок на частицах талька.

Для оталькованных руд цветных и редких металлов, например вкрапленных медно-никелевых, вольфрам-молибденовых и др., определить содержание талька вышеуказанным методом нельзя из-за присутствия таких трудноразлагаемых в кислотах минералов, как полевые шпаты, пироксены, слюды.

В. А. Арсентьевым, Л. Д. Посыпкиным, В. Т. Поздняковой (Механобр) предложен метод определения содержания талька и других легкошламуемых силикатов во вкрапленных медно-никелевых рудах по величине удельной поверхности руды, измельченной до крупности —44 мкм (95 %).

Естественно, что при использовании такого метода величина удельной поверхности будет определяться содержанием не только талька, но и других легко шламуемых минералов с развитой

внешней поверхностью — карбонатов, хлорита и т. п. Учитывая, что конечная цель анализа — определение технологических свойств руды, т. е. свойств, обуславливающих поведение руды в процессе измельчения и флотации, определение суммарного содержания легкошламуемых минералов в данном случае представляется более предпочтительным, чем определение только содержания талька.

Метод основан на разнице в адсорбционной активности талька и остальных минералов в руде. Величина удельной поверхности определяется по адсорбции красителя метиленового голубого (МГ). В диапазоне содержаний талька 1—30 % существует линейная зависимость между логарифмом содержания талька в пробе и разностью адсорбции МГ на образце и неоталькованной руде.

Для определения талька в пробах с содержанием его более 30 % целесообразно «разбавлять» пробы неоталькованной эталонной рудой с последующим пересчетом полученных данных.

Применение методики для других типов руд требует предварительной оценки адсорбционной активности всех компонентов руды по отношению к используемому красителю.

## МЕТОДИКИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ТАЛЬКОВЫХ ПОРОД

### Определение талька

Определение талька весовым методом. Навеска пробы 1 г крупностью — 74 мкм обрабатывается в 35—50 мл концентрированной соляной кислоты на кипящей водяной бане, при периодическом взбалтывании, в течение 1 ч. По окончании обработки добавляют 70—100 мл горячей воды, фильтруют через плотный фильтр, осадок промывают 3 раза горячей слабой соляной кислотой, а затем горячей водой. Фильтрат сохраняют для определения общего количества растворимого железа, не связанного с тальком — фильтрат А.

Нерастворимый остаток вместе с фильтром переносят в ту же колбу, прибавляют 50 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия и обрабатывают в течение 1 ч на кипящей водяной бане для растворения аморфного кремнезема, образовавшегося при разложении силикатов. По окончании обработки разбавляют горячей водой, фильтруют, промывают, помещают в тигель, озоляют и прокалывают при 500 °С\* до постоянной массы и взвешивают. Масса остатка соответствует содержанию талька в исходной пробе. Необходимо иметь в виду, что сказанное выше справедливо только для того случая, когда в нерастворимом остатке не содержатся другие минералы. Для проверки чистоты он подвергается минералогическому анализу. Если остаток окажется загрязненным другими

\* Прокалывать при более высокой температуре нельзя, так как при 700—800 °С начинается дегидратация талька.

минералами, то делаются соответствующие определения отдельных элементов, чтобы внести необходимые поправки в найденное содержание талька. В первую очередь определяют содержание кальция, железа, магния.

Наличие  $\text{CaO}$  в остатке указывает на содержание тремолита —  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$  или другого минерала, в состав которого входит  $\text{CaO}$ .

Содержание тремолита (в %) равно содержанию  $\text{CaO}$ , умноженному на 7,24. Содержание  $\text{MgO}$  тремолита (в %) равно содержанию  $\text{CaO}$ , умноженному на 1,78.

Рассчитав связанный с тремолитом  $\text{MgO}$ , определяют, сколько  $\text{MgO}$  приходится на тальк. Расчетное содержание талька (в %) равно  $\text{MgO}$  талька, умноженному на 3,15.

Сумма талька и тремолита (или другого минерала) не должна отклоняться от содержания нерастворимого остатка больше, чем на 2 %. Если отклонение суммы меньше этого значения, то это может быть за счет присутствия в нерастворимом остатке кварца. В этом случае определяют кварц в отдельной навеске по методике, приведенной на стр. 111.

Определение талька колориметрическим методом. Пробу руды (15—20 г) флотационной крупности истирают в стаканчиковом виброистирателе 20 мин. Затем навеску руды 1 г помещают в колбу, содержащую 100 мл раствора МГ концентрацией 400 мг/л. Полученную суспензию перемешивают в течение 40 мин, отфильтровывают.

Измеряют плотность раствора на фотоколориметре, применяя красный светофильтр. Размер кюветы 1 или 10 мм зависит от интенсивности окраски раствора.

Зная плотность, определяют по калибровочному графику остаточную концентрацию МГ в фильтрате.

На основании данных об исходной  $C_{\text{исх}}$  и остаточной  $C_0$  концентрациях МГ и массе образца  $m$  рассчитывают удельную адсорбцию МГ (в мг/г)

$$\Gamma_0 = \frac{(C_{\text{исх}} - C_0) V}{m},$$

где  $V$  — объем используемого раствора, л.

Затем по калибровочному графику находят  $\lg \text{TK}$ , после чего рассчитывают содержание талька.

Для построения калибровочных кривых определения остаточной концентрации МГ готовят растворы дистиллированной воды с различным содержанием МГ в пределах 1—400 мг/л. Плотность раствора с концентрацией 1—5 мг/л МГ измеряют в кюветах вместимостью 10 мл, с концентрациями 5—400 мг/л — в кюветах вместимостью 1 мл, применяя красный светофильтр. Затем строят калибровочную кривую зависимости плотности от концентрации МГ.

Для калибровки готовят искусственные смеси из измельченных (но не истертых) талька и практически неоталькованной руды\* и строят график зависимости между логарифмом содержания талька в пробе и разностью адсорбций МГ на образце и неоталькованной руде

$$\lg \text{ТК} = a + B (\Gamma_{\text{и}} - \Gamma_0),$$

где ТК — содержание талька, %;  $\Gamma_{\text{и}}$  — адсорбция МГ на исследуемом образце, мг/г;  $\Gamma_0$  — адсорбция МГ на эталонной неоталькованной руде, мг/г;  $a$ ,  $B$  — эмпирические коэффициенты, устанавливаемые при построении калибровочной кривой:  $a$  — значение начальной ординаты графика,  $B$  — значение тангенса угла наклона калибровочной кривой.

### Определение минеральных форм железа

Для определения железа, представленного гидроксидами, магнетитом и брейнеритом\*\*, навеску пробы 1—2 г обрабатывают разбавленной соляной кислотой (1:4) при  $T:Ж=1:30$  на кипящей водяной бане в течение 1 ч при периодическом перемешивании. По окончании обработки горячий раствор фильтруют через плотный фильтр, промывают горячей водой и в полученном фильтрате «В» определяют суммарное содержание железа гидроксидов, магнетита и карбонатов.

Железо гематита рассчитывают по разности между содержанием железа в фильтрате А (см. стр. 133) и фильтрате В.

Содержание железа в нерастворимом остатке после обработки крепкой соляной кислотой относят на содержание железа, изоморфно связанное с тальком.

Титриметрическим комплексометрическим методом определяют содержание железа более 1 % и колориметрическим с сульфосалициловой кислотой — содержание менее 1 %.

## Глава 10.

### КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ

Карбонатные породы сравнительно широко распространены в природе. Важнейшие слагающие их минералы — кальцит, доломит, магнезит. В качестве примесей (часто изоморфных) эти минералы содержат карбонаты железа, марганца и др. Иногда содержание

\* За эталон сравнения, т. е. исходную руду, принимается руда, имеющая наименьшую величину адсорбции на неоталькованной руде.

\*\* Брейнерит представляет собой промежуточный член ряда магнезит — сидерит. Состав и свойства отличаются у разных образцов.

примесей может достигать нескольких процентов [36, вып. 20, 40].

В зависимости от содержания магния известняки получают название магнезиальных (5—12 % MgO), доломитизированных (12—18 % MgO), доломитов (более 18 % MgO). По содержанию глинистых (силикатных) составных частей известняки называют глинистыми (5—12 % нерастворимого остатка), мергелистыми (более 12 % нерастворимого остатка).

Известняки поступают в производство в естественном виде или после предварительного обжига. Ряд производств использует получаемый из известняков углекислый газ. Главные потребители известняков — следующие отрасли промышленности: металлургическая, в которой известняк употребляется в качестве основного флюса при плавке руд цветных и черных металлов; в качестве вяжущих веществ при производстве строительной извести; в химической, стекольной, сахарной и других отраслях промышленности.

Разновидностью кальцита является исландский шпат — прозрачные бесцветные кристаллы с высокой преломляющей способностью, которые употребляются в оптических приборах для производства николей к микроскопам, колориметрам и другим приборам.

Мраморы представлены зернистыми плотными агрегатами красивых расцветок. Они используются в строительном деле для облицовки, скульптурных работ, изготовления электротехнических изделий.

## МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Кальцит и арагонит имеют общую формулу  $\text{CaCO}_3$ . Наиболее частые механические примеси в кальцитах — доломит, сидерит, родохрозит, кварц, глина, оксиды и гидроксиды железа и марганца, пирит, фторapatит, гипс и др. Изоморфными примесями в кальците являются магний и железо.

Магнезит —  $\text{MgCO}_3$  распространен меньше, чем кальцит. Магнезит в природе встречается в кристаллическом и аморфном состоянии. Обе разновидности содержат различное количество изоморфных примесей, чаще железо, реже марганец и кальций. Железистые разновидности магнезита ( $\text{Mg, Fe} \text{ CO}_3$ ) представляют непрерывный изоморфный ряд от  $\text{MgCO}_3$  до  $\text{FeCO}_3$ . Магнезит содержит и различные механические примеси в виде доломита, кальцита, кварца, оксидов и гидроксидов железа, глинистого и углистого веществ. Тальк часто образует прослойки внутри линз и пластов магнезитовой породы и на контактах ее с вмещающими породами.

Содержание MgO в обожженном магнезите должно быть не менее 96—98 %, примеси железа для этого продукта не нормируются. Плавленный магнезит, называемый периклазом, должен быть

высокой чистоты, так как он используется в электротехнике для производства электронагревательных трубок.

Для периклаза допускаются примеси (в %)

	I сорт	II сорт
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не более 0,08	0,12
SiO <sub>2</sub>	„ „ 0,65	1,2
CaO	„ „ 0,5	1,0
MgO	Не менее 98	—

Примеси в магнезите снижают его качество. Так, железо дает низкотемпературные соединения и снижает огнеупорность. Свободный оксид кальция вызывает появление трещин, так как он способен гидратировать с резким увеличением объема. Примесь кремнезема снижает огнеупорность и шлакоустойчивость изделий.

Доломит — CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Содержание CaO и MgO колеблется в небольших пределах, но магний иногда изоморфно замещается железом. Большинство доломитов содержит известь и магнезит, а также примеси кварцевого песка, оксидов и гидроксидов железа, гипса и др. Температура спекания доломита зависит от содержания в нем примесей SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. Чем чище доломит, тем выше температура его спекания и выше качество.

#### ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Магнезит из месторождений Советского Союза используется промышленностью в природном состоянии, подвергаясь лишь частичной экскаваторной рудоразработке в забое и ручной рудоразработке на транспортных лентах дробильных фабрик. Высокая чистота магнезита этих месторождений позволяет свести всю первичную обработку к дроблению. Вследствие этого в СССР проблемы обогащения магнезита до сих пор не являлись актуальными и изучение их не вышло еще из стадии лабораторных опытов. В последние годы наметилась тенденция улучшения состава металлургического магнезитового порошка путем магнитной сепарации обожженного материала в полях высоких напряжений. Этим способом с достаточной полнотой извлекают доломит и некоторые силикатные минералы даже при сравнительно низком содержании примесей.

#### ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Количественная оценка минеральных форм карбонатов производится термическими и химическими методами. Термический метод — более быстрый, чем химический. Однако химический фазовый анализ дает более широкую и более надежную информацию о количественном минеральном составе карбонатных пород.

Существует несколько методов термического анализа. Самый надежный и наиболее точный дифференциальный термический ме-

тод (ДТА). Однако для его осуществления необходима специальная, дорогостоящая аппаратура — дериватографы УТА и др.

В Уралмеханобре и Механобре К. С. Криводубской и И. А. Гулевитской усовершенствован и успешно применен метод Л. Г. Берга для отдельного определения карбонатов. Исследования, проведенные в интервале температур 500—900 °С с различными карбонатсодержащими минералами, а также с их смесями, показали возможность получения надежных результатов термического анализа на усовершенствованной установке Л. Г. Берга с кварцевым реактором. Полученные результаты хорошо совпадали с результатами контрольных анализов на дериватографе.

Методы химического фазового анализа карбонатов зависят от состава пробы, но, как правило, любой анализ их начинается с определения  $\text{CO}_2$ . В зависимости от его содержания в пробах и требуемой точности определения используются различные методы анализа. По содержанию  $\text{CO}_2$  и на основании полученных результатов качественного минералогического анализа рассчитывают содержание карбонатов. В практике Уралмеханобра для определения общего содержания  $\text{CO}_2$  хорошо зарекомендовали себя методики, разработанные А. В. Шейн, А. А. Роговой, а также В. Е. Соколович.

## МЕТОДИКИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

### Определение $\text{CO}_2$

Метод основан на растворении навески известняка в соляной кислоте на холоду и поглощении выделяющегося при этом диоксида углерода раствором гидроксида натрия. В присутствии сульфидов вместе с  $\text{CO}_2$  возможно выделение сероводорода, также поглощаемого щелочью, поэтому при разложении пробы для связывания сероводорода вводится в раствор сульфат меди. Карбонат-ион осаждают раствором хлорида бария, а остаток свободной щелочи оттитровывают соляной кислотой.

Навеска 0,1—0,25 г помещается в высокий фарфоровый тигель № 1. В конические колбы на 250 мл (с хорошо подобранными резиновыми пробками) вливают, не смачивая стенок, 25 мл  $\text{HCl}$  (1 : 4) и 4 мл 20 %-ного раствора сульфата меди. В каждую подготовленную таким образом колбу осторожно опускают пробирку (диаметром 20 мм, высотой 100 мм), содержащую точно по 15 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия, затем осторожно, пользуясь длинным пинцетом, ставят тигелек с навеской, немедленно и плотно закрывают колбу пробками, предусмотрев два холостых опыта. Так, последовательно подготовив колбы для всей серии опытов, приступают к разложению навески кислотой. Для этого легким движением руки тигель с навеской опрокидывают и осторожно, но тщательно перемешивают в два-три приема. Заряженные колбы

оставляют до утра (иногда взбалтывая). Важно, чтобы до конца колбы были плотно закрыты.

Закончив разложение, приступают к оттитровыванию свободной щелочи соляной кислотой. Для этого в колбы на 250 мл вливают по 20 мл 10 %-ного раствора  $\text{BaCl}_2$  и добавляют 5 капель фенолфталеина. Открывают первую колбу (холостой опыт), извлекают пробирку со щелочью, смывают кислоту с наружных стенок пробирок. Содержимое пробирки выливают в колбу с  $\text{BaCl}_2$ , внутренние стенки пробирки тщательно ополаскивают, и полученный раствор с осадком карбоната бария тотчас титруют 0,1 М соляной кислотой до обесцвечивания индикатора. Вновь проводят подготовку к титрованию и только потом открывают вторую колбу. Необходимо строго соблюдать последовательность операций, иначе результаты будут искажены влиянием атмосферного диоксида углерода.

Первую и последнюю колбы используют для холостых опытов, по которым устанавливают соотношение между растворами щелочи и титрованной соляной кислотой.

Содержание диоксида углерода (в %) вычисляют по формуле

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{T(V_1 - V_2)}{m} 100,$$

где  $T$  — титр раствора соляной кислоты, г;  $V_1$  — объем соляной кислоты, пошедшей на титрование глухого опыта, мл;  $V_2$  — объем соляной кислоты, пошедшей на титрование пробы, мл;  $m$  — навеска, г.

В пробах, содержащих магнезит, ход анализа аналогичен, только по истечении 1—2 ч содержимое колбы ставят на водяную баню, разогретую до 60—70 °С, затем плиту выключают, оставляют пробу до утра или на двое суток.

### Ускоренный способ определения $\text{CO}_2$

Ускоренный способ определения углекислоты в карбонатах отличается простотой и высокой точностью. Способ основан на взаимодействии карбоната кальция и магния с растворами фторида натрия с образованием малорастворимого фторида кальция



При избытке фторида натрия и кратковременном кипячении реакция проходит слева направо количественно. Образовавшийся в результате указанной реакции карбонат натрия титруют раствором соляной кислоты по фенолфталеину до бикарбоната натрия. По расходу  $\text{HCl}$  вычисляют содержание углекислоты.

Карбонатные породы в воздушно-сухом состоянии растирают в ступке и просеивают через сито с отверстием 0,25 мм. Навеску пробы 4—5 г взвешивают на аналитических весах, помещают в коническую колбу вместимостью 150—200 мл, в которую прибавляют 70—80 мл дистиллированной воды. Суспензию перемешивают

около 30 с, добавляют несколько капель индикатора фенолфталеина, в случае щелочной реакции нейтрализуют раствор 0,5 или 1 М раствором HCl до исчезновения розовой окраски индикатора. В нейтрализованный раствор вводят около 4 г кристаллического х. ч. фторида натрия. Суспензию взбалтывают и нагревают до кипения. После кипячения в течение 5 мин пробу охлаждают до 20—25 °С добавляют дополнительно несколько капель фенолфталеина. Образовавшийся раствор карбоната натрия титруют 0,5 или 1 М раствором HCl до исчезновения розовой окраски индикатора в осветленном слое суспензии. Иногда титрование продолжается 10—15 мин. В этом случае целесообразно титровать одновременно несколько проб с помощью нескольких бюреток.

Количество кислоты, израсходованное на нейтрализацию естественной щелочности породы или грунта, не учитывают. Расчет ведут только на кислоту, израсходованную на нейтрализацию раствора карбоната натрия, образовавшегося от разложения карбонатов раствором фторида натрия. При этом 1 мл 1 М HCl соответствует 44 мг CO<sub>2</sub> или 100 мг CaCO<sub>3</sub>.

### Определение карбонатов

Определение кальцита и изоморфно связанного с ним железа. Кальцит может быть переведен полностью в раствор 1 %-ной уксусной кислоты в течение 30 мин. Навеска пробы карбонатов (1—5 г) обрабатывается 1 %-ной уксусной кислотой при T : Ж = 1 : 100 в течение 30 мин при 20°. Магnezит и сидерит при этом практически не растворяются, а некоторые разновидности доломита могут переходить в раствор до 30 %, поэтому для каждого нового месторождения необходимо проверить его растворимость.

Определив в фильтрате кальций, магний и железо, рассчитывают содержание кальцита и растворенного доломита. Железо, найденное в фильтрате, отвечает изоморфной примеси в кальците, так как рудные железосодержащие минералы в 1 %-ной уксусной кислоте не растворяются. Полученный при этом нерастворимый остаток обычно используется в дальнейшем ходе фазового анализа (рис. 14).

Для контроля полноты разложения обрабатывают параллельно еще одну навеску, полученный нерастворимый остаток подвергают минералогическому и химическому анализам.

Раздельное определение доломита, магnezита и изоморфно связанного с ним железа. При технологической оценке качества доломитов и магnezитов предъявляются очень жесткие требования по содержанию в них железа. Железо может присутствовать в этих минералах как в виде изоморфной примеси, так и в виде включений магнетита, гематита, гидроксидов железа и сидерита. В результате исследований большого числа растворителей удалось установить, что разбавленная азотная кислота в определенных условиях может быть использована для се-

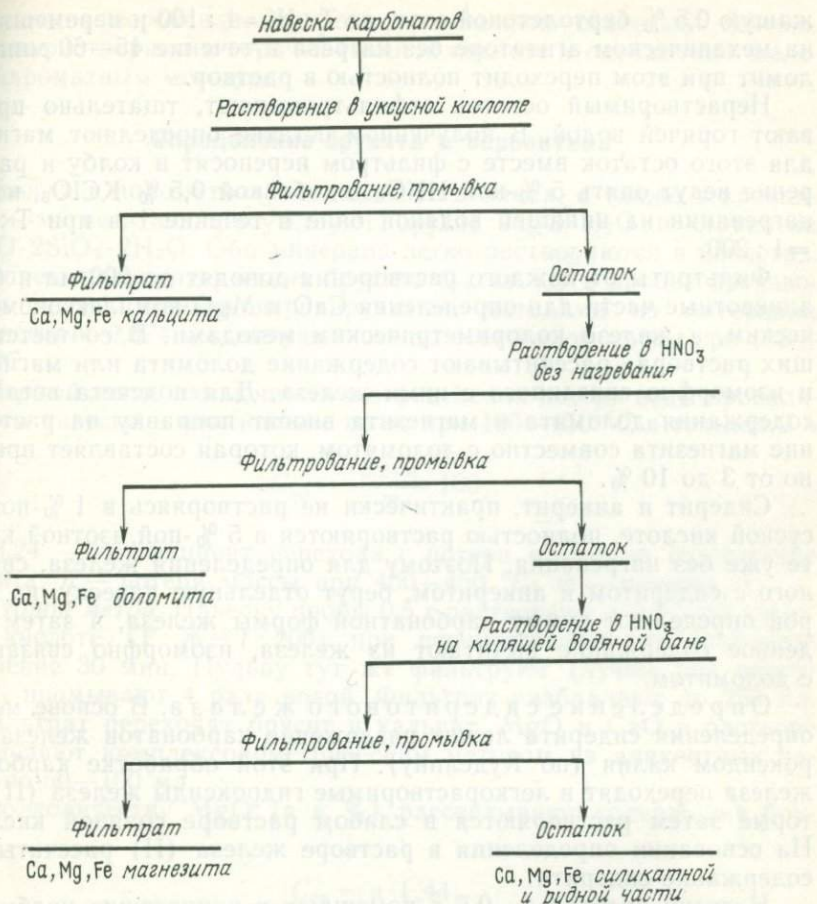


Рис. 14. Схема фазового анализа карбонатов кальция и магния

лективного растворения как доломита, так и магнезита. Так, доломит полностью растворяется в 5 %-ной азотной кислоте при комнатной температуре, при этом магнезита растворяется не более 10 %. Полное растворение магнезита происходит лишь при кипячении раствора. В целях максимального снижения растворимости самостоятельных железных минералов к азотной кислоте добавлялось 0,5 % бертолетовой соли в качестве ингибитора. В этих условиях индивидуализированные оксиды железа фактически растворяются всего на 0,5—1,0 %, поэтому в растворе практически может быть только железо, изоморфно связанное с доломитом и магнезитом.

Нерастворимый остаток, полученный после обработки уксусной кислотой, помещают в склянку, в которой растворялся кальцит, или в случае отсутствия кальцита берут новую навеску 0,5—3 г в склянку на 500 мл, добавляют 5 %-ную азотную кислоту, содер-

жашую 0,5 % бертолетовой соли, до Т : Ж = 1 : 100 и перемешивают на механическом агитаторе без нагрева в течение 45—60 мин. Доломит при этом переходит полностью в раствор.

Нерастворимый остаток отфильтровывают, тщательно промывают горячей водой. В полученном остатке определяют магнезит, для этого остаток вместе с фильтром переносят в колбу и растворение ведут опять 5 %-ной  $\text{HNO}_3$  с добавкой 0,5 %  $\text{KClO}_3$ , но при нагревании на кипящей водяной бане в течение 1 ч при Т : Ж = 1 : 200.

Фильтраты от каждого растворения доводят до 200 мл и берут аликвотные части для определения  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  комплексонометрическим, а железо колориметрическим методами. В соответствующих растворах рассчитывают содержание доломита или магнезита и изоморфно связанного с ними железа. Для подсчета истинного содержания доломита и магнезита вносят поправку на растворение магнезита совместно с доломитом, которая составляет примерно от 3 до 10 %.

Сидерит и анкерит, практически не растворяясь в 1 %-ной уксусной кислоте, полностью растворяются в 5 %-ной азотной кислоте уже без нагревания. Поэтому для определения железа, связанного с сидеритом и анкеритом, берут отдельную навеску, из которой определяют сумму карбонатной формы железа, а затем найденное содержание вычитают из железа, изоморфно связанного с доломитом.

Определение сидеритового железа. В основе метода определения сидерита лежит разложение карбонатов железа гидроксидом калия (по Куделину). При этой обработке карбонаты железа переходят в легкорастворимые гидроксиды железа (II), которые затем растворяются в слабом растворе соляной кислоты. На основании определения в растворе железа (II) рассчитывают содержание сидерита.

Навеску пробы 0,1—0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 0,05 г соды и приливают 10 мл 10 %-ного раствора КОН. Колбу закрывают стеклом и раствор слабо кипятят в течение 10 мин. После этого раствор охлаждают, к нему снова добавляют соду (0,05 г), приливают 40—50 мл 1 М  $\text{HCl}$ , 10 мл смеси Кноппа и железо (II) титруют бихроматом калия.

Если проба окисленная (содержит много гематита, гидроксидов железа), то после добавления соляной кислоты и соды нерастворимый остаток отфильтровывают через простой фильтр, к фильтрату добавляют 100—150 мл воды и определяют двухвалентное железо бихроматным методом.

В случае присутствия в пробе сульфидов (пирита, халькопирита) анализ ведут следующим способом. Пробу обрабатывают раствором гидроксида калия, как указано выше. После этого в колбу добавляют 40 мл концентрированной уксусной кислоты, раствор отфильтровывают, к фильтрату добавляют 5—10 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1), несколько капель пероксида водорода. Затем кипятят раствор для

разрушения пероксида водорода и аммиаком осаждают железо. Осадок растворяют в горячей соляной кислоте и определяют железом бихроматным методом.

### Определение брусита и серпентина

Иногда в доломитизированных известняках, а также в кальцитах и магнезитах присутствуют брусит  $MgO \cdot H_2O$  и серпентин  $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Оба минерала легко растворяются в кислотах.

Определение содержания брусита  $C_{бр}$  (в %) в пробах производится двумя взаимоконтролируемыми методами из материала крупности  $-0,074$  мм, высушенного до постоянной массы при  $105-110$  °С.

*Первый метод* заключается в определении потери воды прокаливанием навески в платиновом тигле при  $400-450$  °С в течение 2 ч

$$C_{бр} = \frac{3,24 n}{m} 100,$$

где 3,24 — коэффициент перехода с потери массы на содержание брусита;  $n$  — потеря массы при  $400-450$  °С;  $m$  — навеска, г.

*Второй метод.* Навеску пробы 0,5 г растворяют в 1 %-ной уксусной кислоте ( $T:Ж=1:200$ ) при перемешивании на агитаторе в течение 30 мин. Пульпу тут же фильтруют (лучше под вакуумом), промывают 4 раза водой. Фильтрат разбавляют до 250 мл. В фильтрат переходят брусит и кальцит.  $MgO$  и  $CaO$  в растворе определяют комплексометрическим методом из аликвотных частей по 50—100 мл.

По количеству  $MgO$  ( $a$  в %) рассчитывают содержание брусита

$$C_{бр} = a \cdot 1,44.$$

По содержанию  $CaO$  ( $b$ , в %) рассчитывают содержание кальцита  $C_k$  (в %)

$$C_k = b \cdot 1,79.$$

Если ограничиваются определением в растворе только  $MgO$ , то для сокращения времени анализа навеску уменьшают до 0,2 г.

Расхождение в результатах определения брусита, полученных двумя методами, должно быть не более 3 отн. %. Поэтому выбирается наиболее удобный метод для выполнения в данной лаборатории.

Содержание серпентина определяют по  $MgO$  в нерастворимом остатке после растворения пробы в 5 %-ной азотной кислоте на холоду, или по потере воды прокаливанием его при  $700-750$  °С.

Для доломитизированных гипсовых пород М. А. Поповым предложена специальная методика, предусматривающая определение хлористых, серноокислых и углекислых соединений.

## Определение углекислых и сернокислых солей

При обработке навески разбавленной соляной кислотой (1 : 20) в раствор полностью переходят карбонаты, фосфаты и некоторые силикаты Ca и Mg, а также гипс и другие соединения.

Для получения солянокислой вытяжки 1 г измельченной пробы растворяют в 150 мл разбавленной HCl (1 : 20), кипятят в течение 5—10 мин и фильтруют, собирая осадок на беззольный фильтр. Промывают 4 раза горячей соляной кислотой (1 : 100), затем водой 7 раз.

Фильтр с осадком озоляют, прокаливают и нерастворимый остаток взвешивают. Фильтрат разбавляют в мерной колбе до 500 мл и делят на соответствующие части для определения Ca, Mg, сульфатов и кремнекислоты, перешедшей в солянокислый раствор [46].

Из результатов определения Ca и Mg вычитают результаты определения этих элементов в водной вытяжке и остаток связывают с углекислотой, найденной весовым методом, и кремнекислотой.

## Глава 11.

### ФОСФАТЫ

Фосфорные руды разных месторождений различаются по физическим и химическим свойствам в зависимости от минерального состава, структуры, содержания примесей. Они подразделяются на два основных типа — апатитовые и фосфоритовые руды, отличающиеся не только минерально-петрографическим составом, условиями образования, но и технологическими свойствами. В связи с этим технология и качественно-количественные показатели переработки принципиально различаются [29, 36, вып. 19].

Преобладающее количество фосфорных руд используют для производства минеральных удобрений и в меньшей степени для получения элементарного фосфора и промышленных продуктов, содержащих фосфор, а также в металлургии черных и цветных металлов. В промышленности перерабатывают как собственно апатитовые (apatит-нефелиновые, апатит-доломитовые и др.), так и комплексные (apatит-магнетитовые, апатит-редкоземельные) руды.

Пути использования фосфоритного сырья определяются комплексом требований. Главное значение имеет содержание  $P_2O_5$ . Важную роль играет содержание оксидов железа и алюминия, карбонатов и некоторых других примесей. Кроме химического состава может иметь значение гранулометрический состав сырья.

## МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ФОСФАТОВ

Фосфорным веществом в обоих видах сырья являются минералы апатитовой группы с общей формулой  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaX}_2$ , где X может быть представлен фтором, хлором, группой OH. Кальций, входящий в состав фосфатной части молекулы, может изоморфно замещаться стронцием, редкоземельными элементами, натрием и другими элементами; ион  $\text{PO}_4^{3-}$  — ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{SiO}_4^{2-}$ .

Наиболее распространен в природе кальцийфторапатит  $3\text{Ca}_3\text{X} \times (\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  или  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , а также гидроксилапатит  $3\text{Ca}_3\text{X} \times (\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Помимо минералов этой группы в апатитовых рудах содержатся нефелин, пироксен-эгирин, титаномагнетит, ильменит, сфен. Из сопутствующих минералов следует отметить кварц, опал, халцедон, слюды. Содержание их в апатитах колеблется в широких пределах — от 2 до 80 %. Значительно колеблется содержание и глауконита, кальцита, доломита, лимонита — от долей процента до 30 %. К второстепенным минералам, содержание которых не превышает обычно 5 %, относятся полевые шпаты, каолинит, шамотит, пирит. Обычными компонентами являются органические вещества — битумы, гуминовые кислоты, содержание их колеблется от долей до 3 %.

О минеральном составе фосфатного вещества фосфоритов нет единого мнения. Предполагают, что в них кроме фторапатита находятся франколит и курсит. Молекулярное строение и свойства последних точно не определены, это объясняется высокой дисперсностью фосфатных минералов фосфоритов и трудностью выделения их в чистом виде. При этом микроструктуры фосфатного вещества различных фосфатов весьма разнообразны: от коагулированного геля до явно кристаллической формы с многочисленными промежуточными состояниями.

В состав фосфоритовых руд входят минералы-примеси: глауколит, лимонит, кальцит, доломит, магниезальные силикаты, каолин, пирит, полевые шпаты, кварц, гранит и другие, а также органические вещества.

Фосфорсодержащие руды характеризуются большим разнообразием минерального состава и отличаются условиями образования. Так, в бурых железняках часто встречается фосфат железа — вивианит  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и продукт его окисления — керченит  $(\text{FeOH})_2 \cdot (\text{Mn, Ca, Mg})(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Содержание оксида фосфора изменяется в широких пределах — от 5 до 34 %. В СССР обычным минимальным содержанием оксида фосфора является 16 %, но могут быть получены кондиционные фосфорные концентраты из более бедных, но хорошо обогащаемых руд.

Алюминиевые и железные минералы. Эти минералы являются наиболее вредными примесями фосфатов, если последние направляются на кислотную переработку. Из кислоторастворимых минералов, в состав которых входят соединения железа, чаще

встречаются глауконит и лимонит, из практически нерастворимых кислотами минералов — пирит. Железосодержащие эгирины и титаномагнетит, сопутствующие апатиту, также малорастворимы в кислотах. К кислоторастворимым примесям, в состав которых входит алюминий, в первую очередь относятся нефелин, глинистые минералы. Фосфаты, содержащие значительное количество железа и алюминия, не пригодны для сернокислотной экстракции фосфорной кислоты, так как она загрязняется фосфатами железа и алюминия. Растворяясь в фосфорной кислоте, образовавшиеся фосфаты железа и алюминия переходят в концентрированные удобрения в виде фосфатов железа, ухудшая тем самым качество этих удобрений.

В природных фосфатах, подвергаемых разложению серной кислотой, отношение  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot 100$  не должно быть больше 12. Так как в фосфатах содержится больше оксидов железа, чем оксидов алюминия и последние менее вредны, предел содержания оксида алюминия в фосфатах не указывается.

В фосфатах, применяемых для солянокислотной экстракции фосфорной кислоты, допускается более высокое содержание оксидов алюминия и железа вследствие меньшей растворимости их в соляной кислоте (примерно в 2,2 раза). Предварительное прокалывание фосфата при 850—1050 °С снижает скорость растворения оксидов железа.

**Карбонаты.** В фосфатах карбонаты присутствуют в большей степени в виде кальцита и в меньшей — в виде доломита, магнетита. Карбонаты легко разлагаются кислотами. Выделяющаяся углекислота улучшает перемешивание суперфосфатной массы и придает ей хорошую пористую структуру. Однако в присутствии карбонатов увеличивается расход кислоты и уменьшается содержание оксида фосфора в суперфосфате, так как образующийся сульфат кальция остается в последнем в виде балласта.

Пределом содержания оксида углерода в фосфорном сырье, применяемом для кислотной переработки, считается 5 %, а в применяемом для производства термических фосфатов содержание карбонатов не лимитируется.

**Кварц и силикаты.** Кварц и даже растворимые силикаты (нефелин, глауконит) в большинстве случаев не оказывают вредного действия при химической переработке фосфатов, однако содержание их в руде соответственно понижает содержание оксида фосфора, т. е. понижает качество фосфатов. При переработке их оксид кремния, переходя в состав удобрений, снижает концентрацию питательных веществ. При азотнокислотной обработке фосфатов присутствие диоксида кремния увеличивает расход азотной кислоты и ухудшает фильтрацию пульпы. Так как для природных фосфатов обычно устанавливают требования по содержанию  $\text{P}_2\text{O}_5$ , то содержание оксида кремния большей частью не регламентируется, в частности при использовании их в металлургии.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТОВ

В зависимости от способов переработки к фосфатному сырью предъявляются определенные требования. Физические и физико-химические свойства фосфорных руд зависят от количественного соотношения слагающих минералов. Кристаллохимические, физико-химические и флотационные свойства апатита, например, специфичны и отличаются от сопутствующих минералов, что предопределяет легкое обогащение апатит-нефелиновых руд флотационным методом. Руды, перерабатываемые на обогатительных фабриках, подразделяются на три типа: рядовые (легкообогащаемые); окисленные (труднообогащаемые), смешанные (смесь рядовых и окисленных руд в соотношении 5,5 : 1).

Окисленные руды содержат большое количество тонкодисперсных глинистых минералов, которые ухудшают флотацию фосфатов. Кроме того, в окисленных рудах поверхность зерен фосфатов покрыта пленками окислов железа, которые отрицательно влияют на селективное выделение их.

Для концентратов, применяемых в производстве фосфоритной муки, содержание фосфора является единственным показателем, характеризующим их качество. Так, минимальное содержание  $P_2O_5$  в фосфоритной муке III сорта составляет 20 %. При выполнении этого условия присутствующие примеси в фосфоритах не препятствуют использованию их для производства фосфоритной муки.

В фосфоритах, применяемых в производстве суперфосфата, минимальное содержание оксида фосфора должно быть не менее 28 %.

В производстве концентрированных удобрений (двойного суперфосфата, преципитата, аммофоса, нитрофоса и др.), а также технических фосфатов фосфорное сырье обрабатывают кислотой для экстракции фосфорной кислоты. В этом случае в фосфатном сырье допускается меньшее содержание оксида фосфора, чем при переработке на суперфосфат. Оно не нормируется существующими стандартами или техническими условиями. Не существует также утвержденных технических условий на фосфатное сырье для производства термических фосфатов: обесфторенных и кальциево-магниевого плавленных фосфатов, а также термофосфатов. Считается, что минимальное содержание оксида фосфора в фосфатном сырье (в зависимости от примесей) составляет для производства обесфторенных фосфатов 23 %, кальциево-магниевого плавленных фосфатов 27 % и термофосфатов 24 %.

## ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ФОСФАТОВ

Работы в этом направлении проведены сравнительно в небольшом объеме. Наибольшее внимание было уделено разработке методик определения форм соединений фосфора в железных и марганцевых рудах.

В. В. Доливо-Добровольским (Механобр) был предложен метод определения количества фосфора, связанного с железорудными минералами в форме высокодисперсных включений апатита. Он основан на растворении пробы в 0,5 М азотной кислоте при агитации в течение 2 ч при слабом нагревании. Содержание фосфора в растворе соответствует свободным зернам апатита, в остатке — его тонкодисперсным формам, не освобождающимся при данной крупности и тесно связанным с магнетитом и нерудными минералами. В результате химических исследований Р. С. Мильнер установлены минеральные формы нахождения фосфора в марганцевых рудах Никопольского и Чиатурского месторождений, что позволило разработать наиболее рациональные способы обесфосфоривания марганцевых концентратов.

М. Н. Федоровой (Уралмеханобр) изучалась растворимость фосфорных минералов в азотной, шавелевой, серной кислотах, щелочи, комплексоне III (табл. 16).

Полученные результаты позволили наметить схему фазового химического анализа для отдельного определения суммы вивинита и вавеллита в присутствии минералов группы апатита (apatita, курскита, франколита, подолита и др.).

А. И. Смирновым были проведены исследования по избирательному растворению прокаленных природных и синтетических фосфатов в слабых растворах уксусной и соляной кислот. При этом были установлены три группы соединений кальция в них: первая группа — известь  $\text{CaO}$ , кальцит  $\text{CaCO}_3$ , портландит  $\text{Ca(OH)}_2$ , легко растворимые в 5 %-ной уксусной кислоте и частично в воде; вторая группа — фосфат кальция (фторapatит), слабо растворимый в 5 %-ной уксусной кислоте, но хорошо в 0,5 %-ной соляной кислоте; третья группа —  $\text{CaF}_2$ , слабо растворимый в 0,5 %-ной соляной кислоте.

Обобщая полученные данные, фосфорные минералы по растворимости могут быть разделены на две группы: 1) минералы группы апатита (apatит, подолит, курскит и др.), легко растворимые в слабых кислотах — уксусной, соляной, азотной; 2) минералы

Таблица 16

Растворимость фосфорных минералов

Минерал	Содержание фосфора, %	Извлечение фосфора в раствор, %				
		0,5 М $\text{HNO}_3$	10%-ный $\text{NaOH}$	1—3%-ная $\text{H}_2\text{SO}_4$	15%-ная $\text{HCl}$	Комплексон III
Апатит	13,74	100	0	71,0	99,6	100
Курскит	13,47	100	0	98,8	100,0	—
Франколит	14,62	96,5	2,0	—	—	—
Вавеллит	18,83	1,9	77,7	—	—	—
Вивинит	9,92	94,0	99,1	71,9	100,0	0

ды типа вивианита и алюмофосфатов, растворимые в щелочах. Разработана схема химического фазового анализа фосфорных соединений.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ФОРМ ФОСФОРА

Пробу руды 0,5 — 1 г крупностью — 0,074 мм обрабатывают в течение 30 мин 10 %-ным гидроксидом натрия при отношении Т : Ж = 1 : 50. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 4 раза горячей водой. В фильтрате определяют фосфор вивианита и алюмофосфатов.

Нерастворимый остаток обрабатывают 100 мл 0,5 М азотной кислоты в течение 30 мин, вновь отфильтровывают и промывают горячей водой. В фильтрате определяют фосфор свободных и вскрытых зерен минералов апатита. Содержание фосфора в конечном нерастворимом остатке соответствует фосфору, представленному тонкодисперсными включениями в инертных минералах.

## Глава 12.

### СЕРНЫЕ РУДЫ

Серные руды значительно различаются по минеральному составу даже в пределах одного месторождения. Ввиду большого разнообразия их единая классификация не разработана и для каждого месторождения устанавливается своя группировка и сортификация, за основу которой принимаются следующие свойства: структурные и текстурные особенности руд, содержание в них природной (самородной, элементарной) серы и примесей, минеральный состав пород [36, вып. 47].

По содержанию серы различают следующие сорта руд.

Содержание	серы, %
1 — богатые	Более 26
2 — } средние	18—25
3 — }	10—18
4 — бедные	5—10

Получаемая комовая сера из руд обладает высокой чистотой: содержание элементарной серы может достигать 99,5 %, а содержание таких примесей, как мышьяк, селен, теллур, может быть незначительным. Все это создает большие преимущества природной сере по сравнению с газовой, поэтому она имеет широкое применение в народном хозяйстве [28].

К наиболее крупным ее потребителям относятся химическая, целлюлозно-бумажная, искусственного волокна, резиновая промышленность.

Крупный потребитель природной серы — сельское хозяйство. Она оказалась наилучшим средством в борьбе с различными вредителями сельскохозяйственных культур.

Благодаря широкому применению разработанного в нашей стране комбинированного процесса обогащения серных руд (флотации и автоклавная доводка серных концентратов) с получением высококачественной товарной продукции считаются пригодными для переработки руды с содержанием природной серы 5 %.

Некоторые из минералов, входящих в состав серных руд, представляют интерес с точки зрения попутного извлечения. Например, извлечение целестина ( $\text{SrSO}_4$ ) из хвостов некоторых серных обогатительных фабрик может позволить получать значительные количества этого ценного минерала. При добыче серы получают большие количества пустых пород. Эти породы могут быть использованы в качестве сырья для производства строительных материалов.

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ СЕРНЫХ РУД

Минеральный состав серных руд довольно разнообразен. Сопутствующими минералами являются кальцит, доломит, гипс, ангидрит, целестин, кварц, халцедон, опал, глинистые минералы, битумы, пирит и другие сульфиды, гидроксиды железа.

Сера может быть представлена несколькими разновидностями: тонкокристаллической, скрытокристаллической и крупнокристаллической. Тонкокристаллическая сера распределяется в руде в виде весьма мелких (сотые доли миллиметра и меньше) зерен, густо вкрапленных в породу. Часто она загрязнена примесями битумов, кальцита. Скрытокристаллическая сера не образует четко ограненных кристаллов и находится в породе в виде мелких округлых или овальных зерен прожилков, гнезд различной формы. Крупнокристаллическая сера — это четко ограненные прозрачные кристаллы размером от 0,1 до 15 мм.

Кальцит — один из наиболее распространенных породобразующих минералов серных руд и главная составляющая часть серусодержащих известняковых, кальцит-доломитовых и мергелистых руд.

Доломит содержится в рудах только некоторых серных месторождений, связанных с сульфат-карбонатными комплексами, у которых карбонатные пачки образованы доломитом или доломитовым известняком.

Гипс — широко распространенный минеральный компонент серных руд, но большей частью он содержится в небольших количествах и только в отдельных участках месторождений может получить доминирующее значение (гипсовые руды). Наличие гип-

са — один из отрицательных факторов при автоклавной выплавке серы из флотационных концентратов, поэтому значительное его содержание в концентратах недопустимо.

Ангидрит в составе серных руд встречается сравнительно редко и в незначительных количествах, образуя мелкие зерна, рассеянные среди гипса, кальцита и серы.

Целестин присутствует в серных рудах многих месторождений, но обычно в весьма небольших количествах и большей частью в виде кристаллов и их агрегатов или тонких прожилков вместе с серой и кальцитом.

Кварц в небольших количествах в виде рассеянных обломочных зерен встречается почти во всех серных рудах. На некоторых месторождениях кварц вместе с опалом образует главную составную часть серных руд.

Глинистые минералы иногда составляют главную часть серных руд, но чаще присутствуют в виде сравнительно незначительной примеси. Наиболее часто встречаются каолинит и монтмориллонит.

Органические вещества — битумы являются специфическими примесями, часто сопровождающими серу в рудах. Содержание битумов в рудах колеблется от 0,5 до 4,5 %. Битумы, так же как и гипс, мышьяк, селен, — нежелательные компоненты серных руд. Присутствие их даже в незначительных количествах может осложнить технологию переработки серных руд.

Имеются руды, обладающие свойствами, неблагоприятными для флотации серы, — глинистостью, битуминозностью, низким содержанием серы, микрокристалличность ее. Наличие тонких включений серы в пустой породе ограничивает возможность получения серного концентрата необходимого качества.

Наиболее благоприятны для флотационного обогащения руды, состоящие из кварца, цементированного серой.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРНЫХ РУД

Разработанный флотационный процесс позволяет получать из руд с невысоким содержанием серы 70—90 %-ные серные концентраты. Однако такие концентраты имеют очень ограниченное применение, поэтому был разработан автоклавный процесс выплавки комовой серы из концентратов, содержащих от 97,5 до 99,5 % серы.

Оптимальный режим автоклавного процесса зависит от ряда факторов: состава и крупности частиц пустой породы, кристаллической структуры самородной серы. Знание вещественного состава серных флотационных концентратов необходимо для управления процессом автоклавной выплавки серы.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА СЕРНЫХ РУД

При технологической переработке серных руд методом флотации решающее значение имеют крупность включения серы и ми-

неральный состав руд. Присутствие в значительном количестве тонкодисперсной серы в руде существенно ухудшает качество концентрата. Дисперсность серы в руде определяют методом избирательного растворения породы. Сначала производят выделение серы в первичнодисперсном состоянии и гранулометрический анализ полученной чистой самородной серы. Растворение вмещающей породы достигается обработкой соляной кислотой. Затем нерастворимый остаток тщательно промывают на фильтре, высушивают и рассеивают на классы крупности. В каждом из них определяют содержание серы.

При длительной последовательной обработке руды соляной, фтористоводородной и серной кислотами можно получить чистую серу. Если для обработки взята достаточно большая исходная навеска 50—100 г, то в этом случае непосредственно гранулометрическим анализом определяется крупность зерен серы, а анализом наиболее чистых классов крупности устанавливается состав самородной серы данного участка месторождения.

Гранулометрический состав серного флотационного концентрата также играет существенную роль для технологических показателей автоклавного процесса, так как при увеличении поверхности соприкосновения расплавленной серы (гидрофобный материал) с минералами пустой породы (гидрофильный материал) поверхностные свойства приобретают ведущее значение. Переизмельченный концентрат дает низкое извлечение комовой серы, а иногда вызывает «срыв» плавок.

Однако дисперсный анализ серных концентратов связан с большими трудностями, так как тонкоизмельченная сера плохо смачивается водой, а почти все органические жидкости являются растворителями серы. В сухом состоянии серные концентраты обычно легко образуют комки, поэтому при сухом ситовом анализе нельзя достичь точного разделения на классы, проведение же в лабораторных условиях мокрого рассевания серных концентратов весьма затруднительно.

Для гранулометрического анализа серного флотационного концентрата в жидкой среде хорошо зарекомендовал себя седиментометр Н. А. Фигуровского. В этом приборе тонкий упругий стеклянный стержень, на который навешивается стеклянная чашечка, спускается в стеклянный цилиндр с исследуемой суспензией, содержащей 0,1—0,4 % твердого концентрата. Твердые частицы постепенно оседают на дно чашечки и прогибают стержень. Изменение положения стержня наблюдают с помощью микроскопа, снабженного шкалой с делениями. По секундомеру отмечают начало оседания суспензии и через определенные промежутки времени (0,5; 1; 2; 3; ...;  $n$  мин) положение стержня. По этим данным получают кривые оседания, а по ним графическим путем находят процентное содержание фракций, соответствующих данному времени оседания. Размер частиц, отвечающих данной скорости оседания, определяют расчетом по известной формуле Стокса.

Приблизительную оценку дисперсности серных концентратов можно осуществлять по времени их осаждения из суспензии, помещенной в стеклянные цилиндры с делениями [28].

Оптимальный для автоклавной переработки гранулометрический состав концентратов от 210 до 74 мкм.

## МЕТОДИКИ АНАЛИЗА СЕРНЫХ РУД

### Определение органических веществ

Органические примеси серных руд состоят в основном из битумоидов, гуминовых кислот. Их определяют по «органическому углероду» с применением коэффициента пересчета 1,33 [28].

Для определения «органического углерода» навеску испытуемой пробы 0,5 г переносят в стакан емкостью 150 мл, смачивают 2 мл спирта. Затем в стакан приливают 50 мл 10 %-ной соляной кислоты, стакан накрывают часовым стеклом и содержимое его умеренно кипятят в течение 20 мин для полного разложения карбонатов. Нерастворившийся остаток методом декантации переносят в фарфоровый тигель Гутча, доньшко которого заполнено асбестом (асбест должен быть предварительно прокален в муфельной печи при 900 °С). Осадок промывают горячей водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах. Затем тигель с осадком выдерживают в течение 1 ч в термостате при температуре ~70 °С. Для определения органического углерода содержимое тигля переносят в прокаленную при 900 °С фарфоровую лодочку, засыпают силикатом бария (или кальция) и помещают в трубку прибора для сжигания и определения углерода газометрическим методом.

Содержание углерода (в %) вычисляется по формуле

$$C_c = K \frac{V}{q} 100,$$

где  $V$  — показание прибора \*, г;  $K$  — поправочный коэффициент на температуру и давление;  $q$  — навеска испытуемой пробы, г.

Содержание «органического вещества» (в %) рассчитывается по формуле

$$C_{орг} = 1,33 C_c,$$

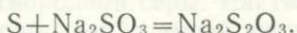
где 1,33 — коэффициент пересчета углерода на органическое вещество, который обычно применяется при содержании гуминовых кислот в органическом веществе от следов до 5 %.

### Определение элементной серы

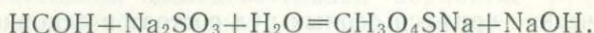
Навеску пробы (0,2—1 г), измельченной до —0,15 мм, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, смачивают не-

\* Анализ производится на объемное содержание  $CO_2$ , однако шкала прибора градуирована в граммах углерода.

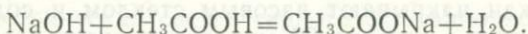
большим количеством спирта (2—5 капель), заливают 50 мл 15 %-ного раствора сульфита натрия, накрывают воронкой или стеклом и кипятят в течение 2 ч до полного растворения серы, периодически смывая стенки колбы во избежание образования корки солей [28]. Сера переходит в раствор в виде тиосульфата



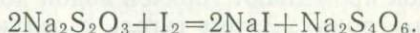
К охлажденному раствору прибавляют 10 мл 40 %-ного раствора формалина для связывания избытка сульфита натрия в альдегидобисульфитное соединение, не реагирующее с иодом



Выделившийся при реакции с формалином гидроксид натрия через 10—15 мин нейтрализуют 30 %-ным раствором уксусной кислоты в присутствии фенолфталеина, прибавляя избыток 1 мл уксусной кислоты



Затем оттитровывают образовавшийся тиосульфат 0,1 М раствором иода в присутствии крахмала (5 мл) до синей не исчезающей окраски (в течение 2—3 с)



Содержание элементной серы (в %) рассчитывают по формуле

$$C_S = \frac{VTK}{m} 100,$$

где  $V$  — объем 0,1 М раствора иода, затраченного на титрование, мл;  $T$  — титр 0,1 М раствора иода, выраженного в граммах серы (0,0032 г);  $K$  — поправочный коэффициент;  $m$  — навеска, г.

## Глава 13. Флюоритовые руды

Флюорит (плавиковый шпат) является основным сырьем для получения фтористых соединений. Способность его в качестве флюса понижать температуру плавления и вязкость расплавов широко используется в черной металлургии. Флюорит применяется при сварке металлов, производстве цемента, непрозрачных белил и стекол. Чистые прозрачные кристаллы флюорита представляют собой ценный материал для оптических приборов.

## МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ФЛЮОРИТОВЫХ РУД

Теоретический состав плавленого шпата отвечает формуле  $\text{CaF}_2$ . В виде изоморфных примесей он содержит хлор, битуминозные вещества, железо, редкие земли и гелий.

В природе флюорит обычно встречается в ассоциации с кварцем, халцедоном, кальцитом, везувияном, баритом, галенитом, сфалеритом, стибнитом, касситеритом и киноварью, слюдами, полевыми шпатами. В зависимости от содержания флюорита руды разделяются на флюоритовые и комплексные. К флюоритовым относятся руды с содержанием фторида кальция не менее 30 %. По минеральному составу они разделяются на кварц-флюоритовые, карбонат-флюоритовые, барит-флюоритовые, берилл-флюоритовые и комплексные руды, в последних содержание флюорита колеблется от 5 до 30 %.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФЛЮОРИТОВЫХ РУД

Почти все добываемые руды подвергаются обогащению. Лишь при содержании фтористого кальция более 75 % руды могут использоваться без обогащения. Наиболее легко обогатимы кварц-флюоритовые руды. Трудно поддаются обогащению сильнокарбонатные руды, в которых кальцит присутствует вместе с баритом. Трудность обогащения обуславливает сложность технологии флотации, вследствие чего в мировой и отечественной практике стали прибегать к применению комбинированных схем обогащения и усовершенствованию технологии и режима флотации. При использовании комбинированных схем производится предварительное обогащение руды отсадкой или в тяжелых средах, обычно для этих целей применяют суспензию из ферросилиция [36, вып. 8, 10].

## ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ФЛЮОРИТОВЫХ РУД

Фазовый анализ флюоритовых руд сводится, как правило, к определению двух минералов: Са-флюорита и кальцита. Так как флюорит не растворяется в большинстве кислот, то фазовый анализ заключается в предварительной обработке пробы уксусной кислотой для избирательного растворения кальцита и определения в растворе этого минерала. Так, остаток после уксуснокислой обработки прокаливается и разлагается смесью соляной и борной кислот; в солянокислом фильтрате определяется содержание СаО флюорита.

С. И. Долгова и Н. И. Алексанин рекомендуют ускоренный метод определения флюорита во флотационном концентрате без отделения примесей. Метод основан на разложении навески флюоритового концентрата раствором смеси  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{HCl}$  с последующим

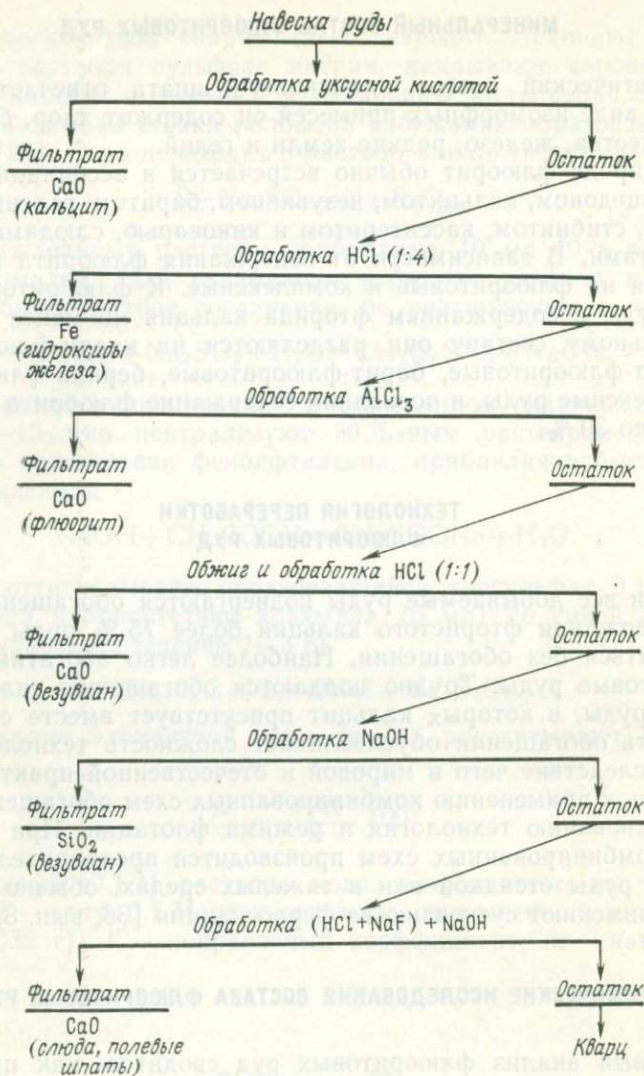


Рис. 15. Схема фазового анализа комплексной руды

титрованием кальция комплексоном III при  $pH > 12$  в присутствии глицерина. Содержание  $CaF_2$  определяют по разности между общим содержанием кальция и содержанием его в виде  $CaCO_3$ , найденным монотрическим методом.

Однако данные методы пригодны в присутствии только кальцита и флюорита [16]. В анализе руд, содержащих, например, еще везувиан  $Ca_{10}Al_4(Mg, Fe)_2[(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2(OH, F)_4]$ , рекомендуется применять для растворения флюорита нейтральный раствор хлорида алюминия [49]. В частности, этот растворитель при-

менен Г. Н. Самороковой в разработанной ею методике анализа комплексных руд (рис. 15).

В зависимости от состава руды при анализе часть операций по схеме можно пропустить. Кроме кварца и кальцита, вредной технологической примесью во флюоритовых рудах являются сульфидные минералы. Поэтому часто при анализе их требуется определение содержания сульфидной серы, которую определяют отгонкой в виде сероводорода.

## МЕТОДИКИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ФЛЮОРИТОВЫХ РУД

### Определение оксида кальция кальцита

Навеску руды 2 г (концентрата 1 г) крупностью —74 мкм помещают в колбу, заливают 200 мл 1 %-ного раствора уксусной кислоты, закрывают колбу пробкой и агитируют в течение 1 ч. Фильтруют через беззольный фильтр, промывают остаток 3 раза водой. Остаток сохраняют. Для определения оксида кальция фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят до метки водой. Берут аликвотную часть 100—200 мл, добавляют 3,5 мл триэтанолamina (1 : 2), 10 мл 28 %-ного раствора гидроксида калия, 0,01 г индикаторной смеси \* и титруют 0,05 M раствором комплексона III до перехода темно-зеленой окраски раствора в фиолетовую.

### Определение железа гидроксидов

Нерастворимый остаток после уксуснокислой обработки вместе с фильтром помещают в колбу вместимостью 100 мл, заливают 50 мл соляной кислоты (1 : 4) и выдерживают на кипящей водяной бане 30 мин с периодическим перемешиванием. Фильтруют через беззольный фильтр, промывают 4 раза горячей водой. Остаток сохраняют. К фильтрату осторожно прибавляют раствор аммиака до появления исчезающей мути гидроксидов железа, затем 10 мл 1 M соляной кислоты. Раствор нагревают до 70—80 °С, прибавляют 1 мл 10 %-ного раствора салициловой кислоты и титруют 0,05 M раствором комплексона III до исчезновения лиловой окраски сульфасалицилата железа. Перед титрованием рН раствора должен быть 1—1,5, что контролируют по индикаторной бумаге. Если в руде присутствуют минералы других тяжелых металлов, следует предварительно выделить железо аммиаком, осадок гидроксидов растворить в соляной кислоте и закончить определение титриметрически, как описано выше.

\* Индикаторную смесь готовят, смешивая и растирая 0,4 г флуорексона, 0,33 г тимолфталена и 40 г хлорида калия.

## Определение оксида кальция флюорита

Нерастворимый остаток после солянокислой обработки вместе с фильтром помещают в колбу вместимостью 100 мл, заливают 30 мл 8 %-ного раствора хлорида алюминия и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч с периодическим перемешиванием. Фильтруют, промывают горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ион (проба с  $\text{AgNO}_3$ ). Остаток сохраняют. Фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят водой до метки. Аликвоту 50 мл разбавляют водой до 100—150 мл, приливают 10 мл разбавленного триэтанолamina (1:2) и тщательно перемешивают, добавляют 10 мл 28 %-ного раствора гидроксида калия, 0,01 г индикаторной смеси и оттитровывают кальций 0,05 M раствором комплексона III.

## Определение оксида кальция везувиана

Остаток после обработки  $\text{AlCl}_3$  вместе с фильтром сушат, озоляют и прокаливают в течение 1—2 ч при 700—800 °С. Прокаленный остаток переносят из тигля в колбу и обрабатывают  $\text{HCl}$  (1:1) при  $T:Ж=1:5$  при слабом кипячении 10 мин. Раствор фильтруют, остаток промывают горячей водой. В фильтрате оттитровывают кальций везувиана раствором комплексона III в присутствии триэтанолamina и флуорексона, как указано выше.

## Суммарное определение оксида кальция слюды и полевых шпатов

Нерастворимый остаток после солянокислой обработки вместе с фильтром помещают в колбу вместимостью 100 мл и заливают 50 мл концентрированной соляной кислоты ( $d=1,19$ ), покрывают часовым стеклом, отмечают уровень жидкости, прибавляют 1,5 г фторида натрия, хорошо взбалтывают и нагревают при 90 °С в течение 6 ч. Пробу периодически перемешивают. Остаток промывают горячей водой и сохраняют. Поскольку удаление фтора из солянокислого раствора довольно длительная операция, можно суммарное содержание оксида кальция слюды и полевых шпатов определять по разности между общим содержанием оксида кальция и всех определенных выше минералов. При необходимости проведения непосредственного определения оксида кальция и других элементов в раствор добавляют 2 г борной кислоты для удаления фтора в виде  $\text{BF}_3$  и выпаривают раствор досуха. Операцию повторяют дважды, добавляя кроме бора по 15 мл концентрированной соляной кислоты.

Далее сухой остаток смачивают соляной кислотой, приливают 10 мл спирта (лучше метилового) и упаривают досуха с целью удаления излишнего бора. Операцию повторяют 3 раза и определяют оксид кальция в солянокислом растворе титрованием кальция раствором комплексона III в присутствии триэтанолamina.

## Определение кварца

Отфильтрованный и промытый остаток вместе с фильтром помещают в платиновый тигель, высушивают и прокаливают при 900 °С. Тигель взвешивают. Определение заканчивают так, как указано на с. 111.

## Определение сульфидной серы

Навеску (1 г руды, 3—5 г концентрата) помещают в колбу 1 (рис. 16). В колбу 3 наливают около 100 мл воды, которая служит для улавливания паров соляной кислоты. Для удаления кислорода воду следует предварительно прокипятить и охладить в токе диоксида углерода. В колбы 4 и 5 наливают для улавливания сероводорода по 25 мл раствора ацетата кадмия и цинка \* и по 80 мл воды. Собирают прибор и пропускают диоксид углерода или другой инертный газ в течение 15—20 мин. Затем через капельную воронку 2 приливают 100—150 мл соляной кислоты (1 : 1), содержащей 4 % хлорида двухвалентного олова (при этом иногда необходимо на короткое время приостановить поток диоксида углерода, чтобы уменьшить давление в колбе 1). Раствор в колбе 1 кипятят 20—25 мин; затем усиливают поток диоксида углерода, прекращают нагревание раствора в колбе 1 и кипятят раствор в колбе 3 в течение 10—15 мин для удаления растворенного в воде сероводорода. Обычно весь сероводород улавливается в колбе 4, поэтому раствор в колбе 5 остается совершенно прозрачным и его

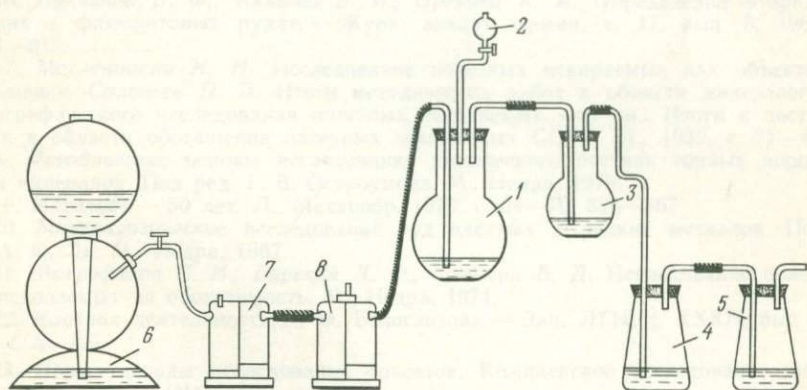


Рис. 16. Установка для определения пирротина.

1 — колба для разложения навески; 2 — капельная воронка; 3 — колба с водой для улавливания паров соляной кислоты; 4 и 5 — конические приемники с ацетатом кадмия и цинка для улавливания сероводорода; 6 — аппарат Киппа для получения углекислого газа; 7 — склянка Тищенко с раствором сульфата меди; 8 — склянка Тищенко с водой

\* Растворяют 5 г ацетата кадмия  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и 20 г ацетата цинка  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в 500 мл уксусной кислоты (1 : 1), разбавляют водой до 1 л и фильтруют, если раствор не вполне прозрачен.

можно применять для следующего опыта. Если же замечен осадок и в колбе 5, то растворы из обеих колб (4 и 5) сливают вместе.

Раствор, в котором суспендирован осадок смеси сульфидов кадмия и цинка, разбавляют водой до 200 мл и приливают 5 мл раствора крахмала; при низком содержании серы (порядка 10 мг во взятой навеске) к раствору приливают 30 мл соляной кислоты (1 : 1). Выделившийся сероводород титруют иодид-иодатным раствором \* до появления не исчезающей в течение нескольких минут синей окраски. При более высоком содержании серы кислоту приливают в три приема по 10 мл, каждый раз оттитровывая образовавшийся сероводород.

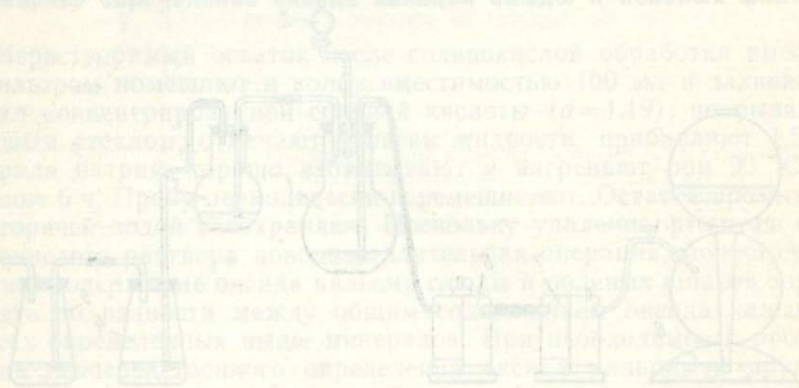
Содержание серы  $X$  (в %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,001}{m} 100,$$

где  $V$  — объем иодат-иодатного раствора, израсходованного на титрование, мл; 0,001 — титр иодит-иодатного раствора по сере;  $m$  — навеска, г.

---

\* Растворяют в воде 2,23 г иодата калия  $KIO_3$  и 12 г иодида калия  $KI$  и разбавляют до 1 л водой. 1 мл этого раствора соответствует 1 мг серы. При точном взвешивании иодата калия нет надобности устанавливать титр раствора.



## Список литературы

1. Авидон В. П. Таблица для пересчета весовых процентных содержаний окислов в формульные и атомные (ионные) количества. М., Недра, 1968.
2. Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. М., Недра, 1974.
3. Берлинский А. И. Разделение минералов. М., Недра, 1975.
4. Борзунов В. М. Плавиновый шпат. М., Недра, 1979.
5. Вертушков Г. Н., Авдонин В. Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам. М., Недра, 1980.
6. Вещественный состав и обогатимость минерального сырья. М. Наука, 1978.
7. Доброцветов Б. Л. Новые методы определения вещественного состава руд и продуктов переработки. М., Цветметинформация, 1977.
8. Доливо-Добровольский В. В. Оценка избирательности растворения минеральных веществ. — Обогащение руд, 1964, № 5, с. 38—41.
9. Зверев Л. В. Растворимость минералов, методы ее определения, использование избирательного растворения для фазового анализа. — В кн.: Современные методы минералогического исследования, т. II. М., ВИМС, 1969, с. 115—133.
10. Исследование вещественного состава руд и продуктов обогащения. — В кн.: Справочник по обогащению руд. М., 1972, т. II, ч. 2, с. 280—292.
11. Клячко Ю. А., Ларина О. Д. Современное состояние химического фазового анализа металлов и сплавов. — Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1980, № 6, с. 681—691.
12. Куликов Б. Ф., Зуев В. В., Вайншенкер И. А. Минералогический справочник технолога-обогапителя. Л., Недра, 1978.
13. Лабутин Г. В. Алуниты. М., Металлургия, 1965.
14. Лапин Е. В., Тищенко Д. В. О соединениях железа в каолинах. — Ж. П. Х., т. 41, вып. 3, 1968, с. 677—679.
15. Локальные методы анализа материалов/И. Б. Боровский, Ф. Ф. Водоватов, А. А. Жуков и др. М., Металлургия, 1973.
16. Лукьянов В. Ф., Князева Е. И., Орехова К. И. Определение фторида кальция в флюоритовых рудах. — Журн. аналит. химии, т. 17, вып. 8, 1962, с. 931—933.
17. Масленицкий И. Н. Исследование полезных ископаемых как объектов обогащения. Соловьев П. П. Итоги методических работ в области минералогического петрографического исследования полезных ископаемых. — В кн.: Итоги и достижения в области обогащения полезных ископаемых СССР. М., 1932, с. 21—42.
18. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. Под ред. Г. В. Остроумова. М., Недра, 1979.
19. Механобр — 50 лет. Л., Механобр, 1970, с. 54—70, 326—367.
20. Минералогическое исследование руд цветных и редких металлов. Под ред. А. Ф. Ли. М., Недра, 1967.
21. Митрофанов С. И., Барский Л. Ф., Самыгин В. Д. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. М., Недра, 1974.
22. Научная деятельность К. Ф. Белоглазова. — Зап. ЛГИ, т. XXXII, вып. 3, 1956, с. 5—121.
23. Новые методы исследования бокситов. Комплексное исследование дисперсных руд. М., ВИМС, 1972.
24. Нефелиновое сырье. М., Наука, 1978.
25. Обогащение бокситов. Под ред. М. Л. Воловой. М., Недра, 1978.
26. Оспанов Х. К. Прогнозирование последовательности растворения сульфидов на основе корреляционной зависимости между термодинамическими и кинетическими характеристиками. — В кн.: Материалы Первого всесоюзного совещания по химии халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1978, с. 154—158.
27. Полонская И. А., Прозорова Г. Д., Глазунова Р. И. Определение флюорита в комплексных рудах, содержащих везувиян. — Завод. лаб., 1976, т. 42, № 9, с. 1059—1061.
28. Природная сера. Под ред. М. А. Менковского. М., Химия, 1972.

29. Ратобыльская Л. Д., Бойко Н. Н., Кожевников А. О. Обогащение фосфатных руд. М., Недра, 1979.
30. Ревнивцев В. И., Кропанев С. И., Песков В. В. Методика рационального анализа состава полевых шпатовых пород. — В кн.: Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций, вып. 3. М., 1963.
31. Роква М. Л., Марабелли Г. А., Мерабишвили М. С. Поиски, разведка и оценка месторождений бентонитовых глин. М., Недра, 1971.
32. Романович И. Ф. Талк. М., Наука, 1974.
33. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л., Недра, 1975.
34. Сборник ядерно-физических методов анализа вещества. М., Атомиздат, 1971.
35. Сивоконь В. И. Каолин. М., Недра, 1974.
36. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 1, 2, 8, 10, 19, 20, 35, 40, 47, 54. М., Госгеолиздат, 1959—1962.
37. Троицкий И. П., Железнов В. А. Металлургия алюминия. М., Недра, 1978.
38. Утсал К. Р. О технике и методике исследования глинистых минералов рентгеновскими методами. — Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 286, 1971, с 3—50.
39. Фазовый (рациональный) анализ руд цветных металлов, продуктов их обогащения и металлургической переработки. М., Цветметинформация, 1961.
40. Фазовый анализ руд и минералов. Под ред. В. В. Доливо-Добровольского. Л., ЛГУ, 1962.
41. Фазовый химический анализ руд черных металлов и продуктов их переработки/М. Н. Федорова, К. С. Криводубская, Г. Н. Осокина и др. М., Недра, 1972.
42. Фекличев В. Г. Диагностика минералов. М., Наука, 1975.
43. Физико-химические и математические методы в технологии. Под ред. В. В. Доливо-Добровольского и Г. В. Иллывиевой. — Зап. ЛГИ, т. L, вып. 3, 1970, с. 3—38.
44. Физико-химические методы анализа минералов. Под ред. Т. С. Юсупова и Д. К. Архипенко. Новосибирск. М., Наука, 1977.
45. Филиппова Н. А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М., Химия, 1975.
46. Химический анализ горных пород и минералов. Под ред. Н. П. Попова и И. А. Столяровой. М., Недра, 1974.
47. Христофоров Б. С. Избирательные растворители в вещественном анализе. Новосибирск, СО АН СССР, 1964.
48. Шентала Н. С. Руководство по физико-химическому анализу глинистых растворов, глин, утяжелителей и реагентов. М., Недра, 1974.
49. Indin K. Fazna hemijska analiza. Određivanje trihidratiranih minerala aluminijuma. — Dripsita u rudi boksita. Rud. Glasnik, 1974, br. 4, S. 43—45.
50. Jounq R. S. Chemical Phase analysis. Charles Criffin, Co., Ltd., 1977.

## Растворимость главных породообразующих минералов

Минерал	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	KOH	NaOH
Авгит	+	—	+	+	—	—
Азурит	+++	+++	+++	д. о.	+	+
Аксинит	—	—	—	—	д. о.	д. о.
Актинолит	—	—	—	—	д. о.	д. о.
Аллофан	++	—	+	+	+	д. о.
Алмаз	—	—	—	—	—	—
Алунит	—	—	—	+	++	++
Альбит	—	—	—	++	—	+
Альмандин	+	—	+	++	—	—
Анальцим	+++	—	—	++	—	д. о.
Анатаз	—	—	—	—	—	—
Англезит	+	+	+	—	+++	++
Андалузит	—	—	—	—	—	—
Андрадит	++	—	—	+	—	—
Анкерит	+++	—	—	—	—	—
Антимонит	+++	+++	+	—	++	—
Антофиллит	—	—	—	—	—	—
Апатит	+++	+++	+++	++	—	—
Апофиллит	++	+++?	—	+	—	—
Арагонит	+++	+++	+	+	+	—
Арсенопирит	—	+++	+	+	—	—
Арфведсонит	—	—	—	—	—	—
Атакамит	++	+++	+	+	+	—
Ашарит	+	+	+	+	—	—
Барит	—	—	—	+	—	—
Бёмит	—	—	++	+	—	—
Берилл	—	—	—	+	—	—
Биотит	+	—	++	+	—	—
Бирюза	+	++	+	+	—	—
Борнит	++	++	—	—	—	—
Браунит	+	+	+	—	+	—
Брейнерит	++	++	+	+	—	—
Брошантит	+	+	+	+	—	—
Брукит	—	—	—	—	—	—
Брусит	+	++	+	+	—	—
Везувиан	+	—	—	—	—	—
Вивианит	++	++	++	+	—	—
Волластонит	++	д. о.	д. о.	д. о.	—	—
Вольфрамит	++	++	++	+	+	+
Галенит	++	++	д. о.	—	—	—
Галлуазит	+	+	++	д. о.	—	д. о.
Гарниерит	+	+	+	+	+	—
Гаусманит	++	++	++	д. о.	—	—
Геденбергит	—	+	+	+	+	—
Геленит	++	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.
Гематит	+	—	—	+	—	—
Гётит	++	+	+	—	—	—
Гиббсит	+++	д. о.	+++	++	+++	д. о.
Гиперстен	+	—	—	—	—	—
Гипс	+	д. о.	+	+	д. о.	—
Глауконит	+	д. о.	—	д. о.	д. о.	—
Глаукофан	—	—	—	—	—	—
Грейнерит	+++	+++	+++	+++	д. о.	д. о.

Минерал	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	KOH	NaOH
Гринокит	++	++	++	+	д. о.	—
Гроссуляр	—	—	—	—	—	—
Гюберит	++	++	++	д. о.	д. о.	д. о.
Датолит	+	++	++	+?	+?	д. о.
Диаспор	—	—	+	+	—	—
Диоксид	—	—	—	—	—	д. о.
Дистен	—	—	—	—	—	—
Доломит	+	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.
Жадит	—	—	—	—	—	—
Золото	—	—	—	—	—	—
Ильменит	+	—	—	+	—	—
Каламин	+++	++	+	+	+	+
Кальцит	+++	+++	++	++	+	д. о.
Канкринит	+++	++	++	д. о.	д. о.	д. о.
Каолинит	—	—	+	++	—	—
Касситерит	—	—	—	—	—	—
Кварц	—	—	—	++	++	++
Киноварь	—	+	—	—	—	д. о.
Клиногумит	++	—	++	д. о.	д. о.	д. о.
Кобальтин	—	++	—	—	—	—
Ковеллин	+	++	++	—	д. о.	д. о.
Колумбит	—	—	—	—	—	—
Корунд	—	—	—	—	—	—
Куприт	++	+++	+	д. о.	+	+
Лазулит	—	—	—	—	—	—
Лазурит	++	++	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.
Лепидолит	—	—	—	—	—	—
Лепидомелан	++	д. о.	—	—	—	—
Лимонит	+++	+	+	—	—	—
Ловчоррит	++	++	++	++	д. о.	д. о.
Лопарит	—	—	—	++	—	—
Людвигит	++	++	++	д. о.	д. о.	д. о.
Магнезит	++	+	+	+	д. о.	д. о.
Магнетит	++	+	—	+	—	—
Малахит	+++	+++	+++	д. о.	д. о.	д. о.
Манганит	+++	—	++	++	д. о.	д. о.
Маргарит	+	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.
Медь	+	++	—	д. о.	д. о.	д. о.
Мелилит	+	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.
Мелонит	д. о.	++	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.
Микроклин	—	—	—	—	++	—
Молибдит	+++	++	д. о.	д. о.	+++	+++
Молибденит	—	++	+	—	—	—
Монацит	—	—	—	—	д. о.	д. о.
Мусковит	—	—	—	+	—	—
Натролит	++	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.
Нефелин	++	++	++	++	++	—
Никелин	—	+	д. о.	д. о.	—	—
Опал	—	—	—	++	++	++
Ортит	++	д. о.	—	—	д. о.	—
Ортоклаз	—	—	—	+	++	—
Парагонит	—	—	—	—	д. о.	д. о.
Пеннин	++	—	++	д. о.	д. о.	д. о.
Пентландит	++	++	д. о.	д. о.	—	—
Перовскит	—	—	+	—	—	—
Пирит	—	++	—	—	+	+

Минерал	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	KOH	NaOH
Пирофиллит	—	—	—	—	д. о.	—
Пиросульфид	++	+	—	д. о.	—	—
Пироксид	—	—	+	+	+	—
Пирротин	++	++	++	+	—	—
Платина	—	—	—	—	—	—
Пренит	++	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.
Псиломелан-вад	++	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.
Ревдинскит	++	++	д. о.	—	д. о.	—
Рибекит	—	—	—	—	д. о.	д. о.
Роговая обманка	—	—	—	+	д. о.	д. о.
Родонит	++	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.
Родохрозит	+++	+++	+++	д. о.	—	—
Рутил	—	—	—	—	—	—
Самарскит	—	—	—	—	—	—
Сера	—	++	—	—	д. о.	—
Серебро	—	++	—	д. о.	—	—
Серпентин	++	д. о.	++	д. о.	д. о.	д. о.
Сидерит	++	++	++	д. о.	д. о.	д. о.
Силлиманит	—	—	—	—	—	—
Скородит	+++	+	—	д. о.	++	д. о.
Смитсонит	+++	+++	++	++	++	д. о.
Спессартин	—	—	—	—	д. о.	д. о.
Сподумен	—	—	—	—	д. о.	д. о.
Ставролит	+	—	++	—	—	—
Сфалерит	++	++	++	+	—	—
Тальк	—	—	—	+	—	—
Танталит	—	—	—	—	—	—
Тенардит	+++	+	+	+	—	д. о.
Титанит	+	д. о.	++	+++	д. о.	д. о.
Топаз	—	—	+	—	д. о.	д. о.
Тремолит	—	—	—	—	—	—
Турмалин	—	—	—	—	—	—
Фаялит	++	++	++	д. о.	д. о.	—
Фенакит	—	—	—	—	д. о.	д. о.
Ферберит	+	д. о.	++	д. о.	—	—
Флогопит	++	++	++	+	—	—
Флюорит	+	+	++	—	—	—
Форстерит-оливин	++	++	+++	д. о.	д. о.	—
Франклинит	++	++	++	д. о.	—	—
Халцедон	—	—	—	—	+	+
Халькозин	+	+++	++	—	—	—
Халькопирит	—	+++	+	—	—	+
Хризоберилл	—	—	—	—	—	+
Хризоколла	++	++	+	+	+	—
Хромит	+	—	+	—	—	—
Целестин	—	—	++	—	—	—
Церуссит	++	+++	++	—	++	++
Циркон	—	—	—	+	—	—
Цоизит	—	—	—	—	д. о.	д. о.
Шеелит	++	++	++	д. о.	д. о.	д. о.
Шпинель	—	—	—	+	—	—
Эвдиалит	++	++	+	++	+	д. о.
Эгирин	+	—	—	—	—	—
Энстатит	—	—	—	—	—	—
Эпидот	+	—	—	+	—	д. о.
Эритрин	+++	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.	д. о.

Минус — нерастворимы; + — растворимы при нагревании; ++ — легко растворимы; +++ — очень легко растворимы; д. о. — данные отсутствуют.

## Данные о взаимодействии минералов с реагентами

**Азурит** —  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Растворим в кислотах, аммиаке, в растворах щанидов, в горячем конц. растворе  $\text{NaHCO}_3$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Айдырылит** —  $2\text{NiO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ . Растворим в минеральных и органических кислотах. Медленно и неполно разлагается  $\text{NH}_4\text{OH}$ , вследствие торможения реакции выделяющейся коллоидной кремнекислотой. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , не разлагается  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Аллофан** —  $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ . Растворим при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  в конц.  $\text{HCl}$ ,  $11,5\text{M}$  растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $1\text{M}$  растворе  $\text{KOH}$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Альбит** —  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Растворим в 30 %-ном растворе  $\text{NaOH}$ . Плавиковая кислота действует на альбит слабее, чем на другие плагиоклазы. При  $200^\circ\text{C}$   $\text{H}_2\text{O}$  растворяет за 100 ч около 40 % альбита с образованием щелочной коллоидной жидкости. Нерастворим в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Альмандин** (железисто-алюминиевый гранат) —  $3(\text{FeO}, \text{Ca})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \times \times 3\text{SiO}_2$ . Быстро разлагается в смеси  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Медленно разлагается конц.  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с выделением аморфного кремнезема. При продолжительном действии разбавленной  $\text{HCl}$  в раствор переходит незначительное количество железа. Нерастворим в разбавленных минеральных кислотах.

**Алюмохромит** —  $\text{FeO}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ . Хорошо растворим при нагревании в смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , а также в  $\text{HClO}_4$ . Конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  заметно действует на алюмохромит при продолжительном нагревании до паров  $\text{SO}_3$ , а также при нагревании в запаянной трубке до  $250\text{--}300^\circ\text{C}$ . Нерастворим в кислотах и щелочах.

**Амфибол** (роговая обманка) —  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{Al}, \text{Fe})_2 \times \times (\text{Si}, \text{Al}, \text{Ti})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . Вследствие сложности и разнообразия химического состава химические свойства минерала изменяются в широких пределах.

Железосодержащие разновидности амфибола: антофилит —  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \times \times \text{SiO}_2$  (содержание  $\text{Fe}$  до 16 %), грюнерит (содержание  $\text{Fe}$  до 40 %). Заметно разлагается  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$ . Остальные минеральные кислоты действуют слабо.

**Англезит** —  $\text{PbSO}_4$ . Растворим в растворах  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Растворим в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании, но выпадает в осадок при разбавлении раствора водой. Трудно растворим в  $\text{HCl}$ , немногим легче в  $\text{HNO}_3$ . Ничтожно растворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , нерастворим в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и растворах  $\text{FeCl}_3$ .

**Андрадит** —  $3(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ . Хорошо растворим в смеси  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Медленно разлагается конц.  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с выделением геля кремнекислоты. При продолжительном действии разбавленной  $\text{HCl}$  в раствор переходит незначительное количество железа. Нерастворим в разбавленных минеральных кислотах.

**Аннабергит** —  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Легко растворим в кислотах и аммиаке. Не разлагается  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Анортит** —  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Растворим в  $\text{HCl}$ . Очень мало растворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , содержащей  $\text{CO}_2$  и в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

**Антимонит** —  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Растворим в горячей  $\text{HCl}$  с выделением  $\text{H}_2\text{S}$ . В  $\text{HNO}_3$  разлагается с образованием нерастворимого осадка метасурьмяной кислоты. Царская водка растворяет минерал. Растворим в растворах  $\text{KOH}$ . Медленно растворяется в растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ . Водные растворы карбонатов щелочей при обычной температуре не действуют на антимонит, при кипячении растворяют его полностью. Нерастворим в растворах винной кислоты.

**Антлерит** —  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Растворим в кислотах,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и растворах  $\text{KCN}$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Апатит** —  $\text{Ca}_5[\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}](\text{PO}_4)_3$ . Легко разлагается  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При нагревании разлагается уксусной кислотой. Чрезвычайно мало растворим в воде, содержащей  $\text{CO}_2$ .

**Арсенолит** —  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Растворим в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , царской водке, хлорной воде, растворах  $\text{KOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Арсенопирит** —  $\text{FeAsS}$ . Растворим в царской водке, хлорной воде,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Разлагается  $\text{HNO}_3$  с выделением  $\text{S}$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Нерастворим в  $\text{HCl}$ , растворах  $\text{KOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Асболоан** — мягкий псиломелан, содержащий никель и кобальт, (содержание  $\text{CoO}$  до 32 %). Растворим в  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и органических кислотах. Быстро растворяется даже в разбавленных кислотах в присутствии восстановителей.  $\text{HNO}_3$  полностью извлекает из асболоана никель и кобальт, но  $\text{MnO}_2$ , содержащаяся в минерале, остается в нерастворимом остатке. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Не разлагается  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Атакамит** —  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Точная формула не установлена (содержание  $\text{Cu}$  до 44,5 %). Легко растворим в кислотах, аммиаке и растворах цианидов. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Аурипигмент** —  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Дымящаяся  $\text{HNO}_3$  очень бурно реагирует с хорошо измельченным аурипигментом; происходит вспышка, сопровождаемая треском. Растворим в растворах  $\text{KOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В сульфидах и карбонатах щелочей растворяется полностью с образованием сульфарсенитов. Разлагается царской водкой и хлорной водой. Кипящая вода чрезвычайно мало разлагает аурипигмент. Нерастворим в  $\text{HCl}$ , сероуглероде и бензоле при температуре до 150 °С.

**Аурихальцит** —  $2(\text{Zn}, \text{Cu})\text{CO}_3 \cdot 3(\text{Zn}, \text{Cu})(\text{OH})_2$ . Растворим в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , 0,5M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2M растворе  $\text{KOH}$ , в смесях Лоу и Муспрата. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Вазобисмутит** —  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Растворим в минеральных кислотах. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и растворах солей оксидного железа.

**Барит** —  $\text{BaSO}_4$ . Конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворяет барит, образуя  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ . Растворимость в воде ничтожна: при 18 °С в 1 л растворяется 2,7 мг, при 100 °С — 3,9 мг. Растворы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaCl}$  действуют мало. Конц.  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  даже при многодневном воздействии растворяют лишь следы барита.

**Бёмит** —  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В 11,5M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре 100 °С как сырой, так и обезвоженный при 500 °С минерал растворяется полностью. Полностью растворим в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании до паров  $\text{SO}_3$ . В конц.  $\text{HCl}$  при 100 °С за 3 ч бёмит растворяется не более чем на 6 %. Нерастворим в воде и в 1M растворе  $\text{KOH}$  при нагревании до 100 °С.

**Бертьерит** —  $\text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Растворим в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и царской водке. Разлагается кипячением с едкими и сернистыми щелочами, причем сурьма переходит в раствор, а железо выпадает в осадок. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$  и растворах винной и лимонной кислот.

**Биберит** —  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Растворим в воде, растворах кислот и аммиаке.

**Биотит** — в основном  $\text{H}_2\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe})(\text{SiO}_4)_3$ , но состав различных образцов сильно колеблется. Крепкая  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разлагает биотит полностью с выделением белого скелета кремнезема. В  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворяется неполностью. Чистая  $\text{H}_2\text{O}$  и содержащая  $\text{CO}_2$  весьма мало действуют на биотит.

**Бисмит** —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Легко растворим в  $\text{HNO}_3$ . Растворим в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Немного растворим в растворах щелочей. Нерастворим в растворах солей оксидного железа, в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Бисмутит** —  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ , примеси  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ . Слоистая структура. Растворим в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Нерастворим в растворах солей оксидного железа, аммиаке, воде.

**Блеклые руды** — теннантит — тетраэдрит —  $\text{Cu}_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{12}$ , примеси  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Bi}$ . Растворим в царской водке и растворах сульфидов щелочных металлов. Нерастворим в  $\text{HCl}$ .

**Борнит** —  $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot n\text{Cu}_2\text{S}$ , где  $3 \leq n \leq 5$ . Растворим в  $\text{NaCN}$ ,  $\text{HNO}_3$  и конц.  $\text{HCl}$  с выделением  $\text{S}$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Браунит** —  $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}_2$ ,  $\text{Ni}$  до 30 %. Растворим в  $\text{HNO}_3$ . Разлагается  $\text{H}_2\text{O}_2$  и переходит в раствор при последующей обработке растворами лимоннокислого или виннокислого аммония. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , органических кислотах и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Браунит** —  $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ , примеси  $\text{Fe}$  до 10,8;  $\text{Ba}$  до 6,2;  $\text{Mg}$  до 2,9;  $\text{Ca}$  до 3 %. Растворим в  $\text{HCl}$  с выделением  $\text{Cl}_2$  и образованием геля кремниевой кислоты, в горячей конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с выделением  $\text{O}_2$ .  $\text{Hg}$  катализирует растворение браунита в кислотах. При нагревании с разбавленной  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$  половина

марганца из  $Mn_2O_3$  и марганец из  $MnSiO_3$  переходят в раствор. Растворим в  $H_2SO_4$ .

Брошантит —  $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ , примеси Fe. Растворим в кислотах, аммиаке и цианидах. Нерастворим в воде.

Булланжерит —  $Pb_5Sb_4S_{11}$ , примеси Cu, Fe, Zn, Sn. Полностью растворим в горячей HCl с выделением  $H_2S$ , в  $HNO_3$ , причем свинец частично выпадает в осадок в виде  $PbSO_4$ , в растворах  $FeCl_3$ , содержащих NaCl. Нерастворим в  $H_2O$ ,  $CH_3COOH$ , в растворах KOH, NaCl,  $CH_3COONH_4$ .

Бурнонит —  $PbCuSbS_3$ , примеси As до 3,2 %, Mn, Zn, Ag. Разлагается конц.  $HNO_3$  с выпадением части свинца в осадок в виде  $PbSO_4$ . Растворим в HCl и  $FeCl_3$ . Царская водка выделяет серу, хлористый и сурьмянокислый свинец. Ничтожно растворим в воде и растворе  $Na_2S$ . Нерастворим в растворах KOH, NaCl,  $CH_3COONH_4$ .

Валентинит —  $Sb_2O_3$ . Растворим в щелочах, винной и соляной кислотах.  $(NH_4)_2S$  окрашивает валентинит в коричневый цвет и растворяет его.

Ванадинит —  $Pb_5[VO_4]_3Cl$ , примеси P, As. Растворим в  $HNO_3$ , HCl и растворах KOH. Нерастворим в  $H_2O$ , растворах  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COONH_4$ , NaCl,  $FeCl_3$ .

Вивианит —  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , примеси Mg, Mn. Легко растворяется в разбавленных HCl,  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$ . Нерастворим в уксусной кислоте.

Виллемит —  $Zn_2[SiO_4]$ , примеси Mn, Fe, Ca, Mg. Растворим в 2M растворе KOH, в 3M растворе  $H_2SO_4$ , конц. HCl и  $HNO_3$ . Растворим на холоду в разбавленной HCl с выделением ортокремниевой кислоты, в насыщенном растворе лимонной кислоты. Уксусной кислотой не желатинизируется. Нерастворим в  $H_2O$ , в 0,5M растворе  $H_2SO_4$ , в смесях Лоу и Муспрата.

Виоларит —  $Ni_2FeS_4$ , примеси Cu, Co. Растворим в  $HNO_3$ . Разлагается  $H_2O_2$  и растворяется при последующей обработке раствором лимоннокислого или виннокислого аммония. Нерастворим в  $H_2O$ , HCl,  $H_2SO_4$ , органических кислотах и  $NH_4OH$ .

Висмут самородный — Bi, примеси Fe, S, As, Sb. Растворим в  $HNO_3$  и царской водке, в конц.  $H_2SO_4$  с выделением  $SO_2$  при  $t$  выше  $150^\circ C$ , в растворах  $H_2SO_4$ , HCl при насыщении их воздухом, а еще лучше в присутствии  $H_2O_2$ , в растворах солей  $Fe^{3+}$ . Практически нерастворим в растворах минеральных кислот в отсутствие окислителей.

Висмутин —  $Bi_2S_3$ , примеси Pb, Cu, Fe, Se. Легко растворим в холодной конц. HCl, а при нагревании — в разбавленной. Конц.  $H_2SO_4$  разлагает при нагревании с выделением  $SO_2$ . Заметно растворим в растворах  $Na_2S$ , лучше в присутствии NaOH. Легко разлагается растворами  $FeCl_3$  и  $Fe_2(SO_4)_3$ . Растворим в метиламине и этиламине. Немного растворим в  $H_2SO_4$  с образованием тиосульфата. Нерастворим в KOH.

Витерит —  $BaCO_3$ , примесь Zr. Легко растворим в разбавленных кислотах. Растворимость в воде ничтожна.

Вольфрамит —  $(Fe, Mn)WO_4$ , примеси Mg, Ca, Ta, Nb, Sn, Se. Конц. HCl и  $HNO_3$  разлагают минерал с образованием желтого осадка вольфрамовой кислоты, растворимого в аммиаке и щелочах. Едкие щелочи растворяют вольфрам из вольфрамита. Растворим в конц.  $H_2SO_4$  при нагревании до паров  $SO_3$  и концентрированных растворах щелочей. Нерастворим в  $H_2O$  и  $NH_4OH$ , растворах карбонатов щелочей при  $t < 100^\circ C$ .

Вульфенит —  $PbMoO_4$ , примеси Cu, Ca, Mg, W, Cr, V. Природный вульфенит растворим при нагревании в  $HNO_3$ , растворах щелочей и щелочных карбонатов, в  $NaHCO_3$ , в воде, содержащей  $CO_2$ , но после прокалывания переходит в нерастворимую форму. Растворим в конц.  $H_2SO_4$ . Под действием  $H_2S$  образует  $PbS$  и  $MoS_2$ . Конц. HCl разлагает минерал с выделением  $PbCl_2$ . Нерастворим в  $H_2O$ . В  $H_2O$ , содержащей  $CO_2$ , при нагревании растворяется 3—4 %. На холоду нерастворим. Нерастворим в  $CH_3COOH$ , и в растворах NaCl,  $CH_3COONH_4$ ,  $FeCl_3$ .

Вюртцит —  $ZnS$ , примеси Fe, Cd, Ge. В отличие от сфалерита у вюртцита гексагональная упаковка атомов каждого элемента. Растворим в концентрированных HCl и  $HNO_3$ . Нерастворим в  $H_2O$ . Практически нерастворим в 0,5M растворе  $H_2SO_4$ , но в 3M растворе — растворяется. Нерастворим в 2M растворе KOH, смесях Лоу и Муспрата.

**Галенит**— $PbS$ , примеси  $Ag$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Sb$ ,  $Bi$ ,  $Cu$ ,  $Sn$ ,  $In$ ,  $Se$ . Разбавленная  $HNO_3$  растворяет галенит с образованием  $Pb(NO_3)_2$  с выделением свободной  $S$ ; конц.  $HNO_3$  растворяет с выпадением  $PbSO_4$  и  $S$ . Конц. или горячая  $HCl$  растворяет галенит с выделением  $H_2S$  (в присутствии  $Zn$  растворимость в  $HCl$  заметно повышается). Образцы минерала, содержащие много  $Cu$ , также полностью растворяются в кипящей  $HCl$ . Царская водка превращает галенит в смесь  $PbSO_4$  и  $PbCl_2$ . Лимонная кислота на холоду выделяет из галенита  $H_2S$ . При  $250^\circ C$  растворяется в  $S_2Cl_2$ . Растворим в растворах  $FeCl_3$  в присутствии  $NaCl$ . Нерастворим в  $H_2O$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COONH_4$ , 4M растворе  $NaCl$ , 5M растворе  $KOH$ .

**Галлуазит**— $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ , примеси  $Fe$ ,  $Cr$ ,  $Mg$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ . Могут быть значительные изменения в химическом составе. При  $100^\circ C$  растворим в конц.  $HCl$  и 11,5M растворе  $H_2SO_4$ . Нерастворим в 1M растворе  $KOH$  при нагревании до  $100^\circ C$ .

**Гарниерит**— $Ni_4[Si_4O_{10}](OH)_4 \cdot 4H_2O$ . Полностью растворим в  $HCl$ ,  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ . Разлагается растворами шавелевой кислоты. Нерастворим в  $H_2O$ ,  $H_2SO_3$ , растворах винной и лимонной кислот и  $NH_4OH$ .

**Гаусманит**— $MnMn_2O_4$ , примеси  $Fe$ ,  $Zn$ ,  $Ba$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ . На холоду растворим в  $HCl$  с выделением  $Cl_2$ , в концентрированных  $H_2SO_4$ , шавелевой и винной кислотах. При нагревании растворим в  $CH_3COOH$  и конц.  $H_3PO_4$ . В  $H_2SO_3$  растворяется медленно, предварительный обжиг гаусманита ускоряет растворение. Разлагается  $HNO_3$  с выделением  $MnO_2$ .

**Гематит**— $Fe_2O_3$ , примеси  $Ti$ ,  $Al$ ,  $Mn$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $V$ . Медленно растворяется в конц.  $HCl$ . Растворение значительно ускоряется в присутствии  $SnCl_2$  и других восстановителей. В противоположность магнетиту очень мало растворим в  $HF$ . Трудно растворим в  $HNO_3$  и царской водке. Растворим в  $H_3PO_4$ . Обработкой 0,5 или 1M раствором  $HCl$  в течение 24 ч при  $80^\circ C$  может быть избирательно отделен от совокупности легко растворяющихся в этих условиях гидроксидов железа. Даже при продолжительном воздействии уксусной кислоты в раствор переходят ничтожные количества железа.

**Герсдорфит**— $NiAsS$ , примеси  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Sb$ . Разлагается  $H_2O_2$  и растворяется при последующей обработке раствором лимоннокислого или виннокислого аммония. В  $HNO_3$  растворяется частично с выделением  $S$  и  $As_2O_3$ . Нерастворим в  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_3$ , органических кислотах и  $NH_4OH$ .

**Гётит**— $FeOOH$ , примеси  $Si$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ . Растворим в кислотах. В разбавленной  $HCl$  растворяется очень медленно, но полно. Нерастворим в уксусной кислоте.

**Гиббсит**— $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , примеси  $Fe$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ . Выяснены условия полного растворения минерала в минеральных кислотах и щелочах.

**Гидрогематит**— $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ , гидрогётит— $3Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$ , лимонит— $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ , ксантосидерит— $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$ , лимонит— $Fe_2O_3 \cdot X \cdot 3H_2O$ . Легко растворимы в минеральных кислотах. С  $HNO_3$  реагируют медленно. Даже при продолжительном воздействии уксусной кислоты в раствор переходят незначительные количества железа.

**Гидроцинкит**— $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$ . Растворим в  $HCl$ ,  $HNO_3$ , 0,5M растворе  $H_2SO_4$ , 2M растворе  $KOH$ , смесях Лоу и Муспрата. Нерастворим в  $H_2O$ .

**Гипс**— $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , примеси  $Sr$ . Растворимость в воде в присутствии сульфатов и солей кальция понижается. В присутствии других солей растворимость повышается, особенно сильно действуют нитраты. Мало растворим в холодной  $HCl$ , но полностью растворяется в разбавленной кипящей. Растворим в цитратах при  $50-60^\circ C$ . В кипящих растворах карбонатов щелочей разлагается, переходя в  $CaCO_3$ . Незначительно растворим в воде.

**Глаукодолит**— $(Co, Fe)AsS$ , примеси  $Ni$ . Растворим в  $HNO_3$  с розовым окрашиванием. Окисляется  $H_2O_2$  и переходит в раствор при последующей обработке лимоннокислым аммонием. Нерастворим в аммиаке и растворах аммонийных солей.

**Госларит**— $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , примеси  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Mg$ . Легко растворим в воде, кислотах, щелочах, смесях Лоу и Муспрата.

**Гранат** (кальцево-алюминиевый—гроссуляр)— $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ . После предварительного прокалывания разлагается минеральными кислотами.

**Гюбнерит** —  $MnWO_4$ , примеси Fe, Ca, Mg, Ta, Nb. Разлагается концентрированными минеральными кислотами с образованием желтого осадка вольфрамовой кислоты, которая легко растворяется в щелочах, аммиаке и соде. При температуре выше  $200^\circ C$  растворяется в щелочах и соде, фторидах. При температуре  $20^\circ C$  практически нерастворим во всех указанных выше реагентах и воде.

**Джемсонит** —  $Pb_4FeSb_6S_{14}$ , примеси Cu, Zn, Ag. Разлагается горячей HCl. Растворяется в растворах  $FeCl_3$ , содержащих NaCl. Растворяется в  $HNO_3$ , причем свинец частично выпадает в осадок в виде  $PbSO_4$ , а сурьма в виде  $Sb_2O_4$ . Нерастворим в  $H_2O$ ,  $CH_3COOH$ , в растворах KOH, NaCl,  $CH_3COONH_4$ .

**Диаспор** —  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ , примеси Fe, Mn, Cr,  $SiO_2$ . Диаспор растворим в  $H_2SO_4$  и HF. Сильно прокаленный минерал полностью растворяется в  $H_2SO_4$  при нагревании до паров  $SO_3$ . Растворы HCl и KOH практически на него не действуют при  $20^\circ C$ .

**Доломит** —  $CaMg(CO_3)_2$ , примеси Fe, Mn, Zn, Ni, Co. Медленно растворяется в уксусной и лимонной кислотах. В HCl растворяется полностью только тонкоизмельченный минерал при нагревании.

**Железистый хлорит** — сложный водный алюмосиликат железа и магния —  $n(Fe, Mg)O \cdot m(Fe, Al)_2O_3 \cdot pSiO_2 \cdot qH_2O$ , примеси Ca, Mg, Ti. Типичные представители шамозит и тюрингит, содержащие Fe до 47%. Легко растворим в концентрированных минеральных кислотах, а богатые железом разновидности и в разбавленных кислотах.

**Ильменит** —  $FeTiO_3$ . Растворяется при длительной обработке HF. В  $HNO_3$  растворяется с большим трудом. Медленно растворяется при кипячении с конц. HCl. Нерастворим в уксусной кислоте.

**Каламин** —  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ . Растворим в кислотах, включая уксусную с выделением студенистого кремнезема, а также в 2M растворе KOH, смесях Лоу и Муспрата. Разъедается холодным насыщенным раствором лимонной кислоты. Нерастворим в воде и аммиачном растворе.

**Кальцит** —  $CaCO_3$ , примеси Mg, Fe, Mn, Zn, Sr, Pb, Ba, Ce, Y. Легко растворим в разбавленных минеральных и многих органических кислотах.

**Каолинит** —  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , примеси Fe, Mg, Ca, Na, K, Be. Хорошо растворим в конц.  $H_2SO_4$  при нагревании до паров  $SO_3$  и после обжига при  $500^\circ C$  частично растворим в конц. HCl, щелочах. В воде нерастворим.

**Касситерит** —  $SnO_2$ . Прокаленный минерал может быть переведен в раствор только сплавлением с KOH или смесью поташа и серы. Нерастворим в кислотах, в том числе и в HF.

**Кварц** —  $SiO_2$ , примеси Nb, Ta, W, Fe, Mn, Ti, In, Sc. При комнатной температуре хорошо растворим в HF. Конц.  $H_3PO_4$  при нагревании разлагает кварц с образованием гидратизированной кремнекислоты. Тонкоизмельченный минерал частично растворим при кипячении в течение 2 ч со щелочами, при обработке свыше 30 ч или при  $t > 150^\circ C$  полностью переходит в раствор. При нормальном давлении и комнатной температуре вода, HCl,  $H_2SO_4$  на кварц не действуют.

**Кермезит** —  $Sb_2S_2O(2Sb_2S_2 \cdot Sb_2O_3)$ . Растворим в HCl, царской водке, едких и сернистых щелочах, винной кислоте. Нерастворим в  $H_2O$ .

**Керченит** —  $[FeOH]_2(Mn, Ca, Mg)[PO_4]_2 \cdot 3H_2O$ . Легко растворим в разбавленных минеральных кислотах. Нерастворим в воде и разбавленной уксусной кислоте.

**Киноварь** —  $HgS$ . Растворима полностью в царской водке, в концентрированных растворах сульфидов щелочных металлов или гидросульфидов щелочноземельных металлов с образованием сульфосолей. HCl,  $HNO_3$  и KOH не растворяют, но при длительном кипячении в  $HNO_3$  сначала образуется белый осадок  $2HgS \cdot Hg(NO_3)_2$ , который при дальнейшем кипячении постепенно переходит в раствор в виде  $Hg(NO_3)_2$ .  $(NH_4)_2S$  не растворяет минерал.

**Клаудерит** —  $As_2O_3$ . Растворим в HCl,  $HNO_3$ , царской водке, хлорной воде, KOH и  $Na_2CO_3$ , метиловом и изобутиловом спирте, нитробензоле, частично растворим в воде.

**Кобальтин** —  $CoAsS$ , примеси Fe, Ni, Sn, In, Ga.  $HNO_3$  растворяет при нагревании кобальтин с образованием красного раствора и выпадением S и  $As_2O_3$ . При  $180^\circ C$  минерал растворим в  $SnCl_2$ . Нерастворим в HCl,  $H_2SO_4$ ,  $NH_4OH$  и растворах аммонийных солей.

Кобальт—никель—пирит—(Co, Ni, Fe) $S_2$ . Разлагается  $H_2O_2$  и при последующей обработке раствором лимоннокислого аммония переходит в раствор. Тонкоизмельченный минерал нацело растворяется в  $HNO_3$ . Нерастворим в  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NH_4OH$  и растворах аммонийных солей.

Ковеллин— $CuS$ , примеси Fe, Se, Ag, Pb. Растворим в  $HNO_3$  и цианидах. В горячей  $HNO_3$  растворяется с выпадением S и образованием  $H_2SO_4$ . Растворим в солях оксидного железа. Трудно растворим в горячей конц.  $HCl$ . Нерастворим в  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NH_4OH$  и 1M растворе  $H_2SO_4$ .

Корунд— $Al_2O_3$ , примеси Fe, Cr, Ti, Mn, Ni, V и др. Растворим в  $H_2SO_4$  при  $t$  выше  $200^\circ C$ . Нерастворим в минеральных кислотах и щелочах.

Криолит— $Na_3AlF_6$ . Полностью растворим в конц.  $H_2SO_4$  с выделением HF. В  $HCl$  растворим только частично. При кипячении в воде с  $Ca(OH)_2$  разлагается, образуя  $CaF_2$  и  $Na_3AlO_3$ .

Крокоит— $PbCrO_4$ , примеси Ag, Zn. Конц.  $HCl$  и  $HNO_3$  растворяют крокоит при нагревании. KOH образует коричневый раствор, позже желтеющий. Частично растворим в кислотах и щелочах. Ничтожно растворим в воде (при  $18^\circ C$ —0,1 мг/л). Нерастворим в растворах  $CH_3COONH_4$ ,  $FeCl_3$ .

Кубанит— $CuFe_2S_3$ . Растворим в  $HNO_3$ . Нерастворим в  $H_2O$  и растворах  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $NH_4OH$  и KCN.

Куприт— $Cu_2O$ , примеси Se, I, Al, Fe, Si, Pb. Растворим в  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $NH_4OH$ , KCN, щелочах и сегнетовой соли. В отсутствие окислителей в раствор переходит половина меди куприта, а вторая половина выделяется в виде металла. Нерастворим в воде.

Линнеит— $Co_3S_4$ , примеси Ni до 14%, Fe до 4%. Растворим в  $HNO_3$  при нагревании с выделением S, в  $SnCl_2$  при  $170^\circ C$ . Разлагается  $H_2O_2$  и переходит в раствор при последующей обработке раствором лимоннокислого аммония. Нерастворим в  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $NH_4OH$  и аммонийных солях.

Магнезит— $MgCO_3$ , примеси Fe, Mn, Ca. Тонкоизмельченный магнезит легко растворим в кислотах при нагревании. В уксусной кислоте растворяется медленнее, чем доломит.

Магнетит— $FeFe_2O_4$ , примеси Mg, Mn, Ca, Ti, V, Al, Cr. Полностью растворим в конц.  $HCl$  и  $HNO_3$ . Присутствие  $SnCl_2$  ускоряет растворение в  $HCl$ . Растворяется в конц.  $H_3PO_4$ . Медленно, но полностью растворим в HF. Мало растворим в  $H_2SO_3$ . В разбавленной  $HNO_3$  растворяется чрезвычайно медленно. Уксусная, лимонная и винная кислоты при кратковременном воздействии на магнетит не действуют.

Малахит— $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ , примеси Ca, Fe. Растворим в кислотах,  $NH_4OH$ , растворах KCN и аммонийных солей. Нерастворим в  $H_2O$ . Ничтожно растворим в воде, содержащей  $CO_2$  (переходит в раствор в виде  $Cu(HCO_3)_2$ ).

Манганит— $MnOOH$ , примеси Fe, Al, Ca, Ba, Mg. Растворим в конц.  $HCl$ , получаемый бурый раствор при нагревании выделяет  $Cl_2$  и обесцвечивается. Растворим в  $H_2SO_3$ , а при нагревании в конц. HF,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , образуя красно-фиолетовые растворы (ион  $Mn^{3+}$ ). На холоду в этих кислотах нерастворим. Нерастворим в  $H_2SO_4$  (2:1),  $HNO_3$ , кипящей 15—30%-ной  $CH_3COOH$ , в кипящих растворах  $NH_4Cl$  и  $(NH_4)_2SO_4$ .

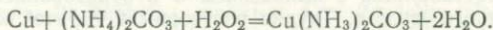
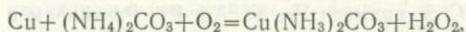
Марказит— $FeS_2$ , примеси As, Ni, Co, Bi, Sb, Cu. По структуре и связям близок к пириту. Горячие разбавленные растворы  $H_2SO_4$  на марказит не действуют. В то время, как измельченный пирит полностью растворяется в конц.  $HNO_3$ , марказит выделяет S.  $HNO_3$  ( $d=1,2$ ) дает с марказитом примерно вдвое больший осадок S, чем с пиритом. В противоположность пириту, растворяется в 3 н. растворах сернистых щелочей. Полностью разлагается 30%-ной  $H_2O_2$ .

Марматит— $(Zn, Fe)S$ , содержит  $Fe > 10\%$ . Растворим в конц.  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ . Нерастворим в  $H_2O$ . Практически нерастворим в 0,5M растворе  $H_2SO_4$ , 2M растворе KOH, смесях Лоу и Муспрата.

Мартит— $Fe_2O_3$ . Псевдоморфоза окиси железа по форме магнитного железняка. Растворим в  $H_3PO_4$ . В других кислотах растворяется весьма медленно. Присутствие  $SnCl_2$  ускоряет растворение минерала. Нерастворим в уксусной кислоте.

Массикот— $PbO$ . Растворим в конц.  $HCl$ , конц.  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ , в растворах KOH, NaCl,  $CH_3COONH_4$ , глюкозы. Нерастворим в  $H_2O$  и  $FeCl_3$ .

Медь самородная — Cu, примеси Fe, Ag, Pb, Au. Самородная медь растворима в HNO<sub>3</sub>, растворах KCN, растворах NH<sub>4</sub>Cl, а также (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (в присутствии O<sub>2</sub>) по схеме:



Холодный раствор HCl растворяет медь медленно, кипящий — быстро. Конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворяет медь только при нагревании, с выделением SO<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:10) не действует на медь при нагревании до 100 °C. Аммиак растворяет медь очень медленно, но присутствие NH<sub>4</sub>Cl, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Fe и CO<sub>2</sub> ускоряет действие аммиака. Нерастворима в 0,5M растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Ничтожно мало растворима в растворах солей. Растворы щелочей действуют весьма незначительно.

Миллерит — NiS, примеси Fe, Co, Cu. Растворим в HNO<sub>3</sub> и царской водке с выделением S. Разлагается в H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и переходит в раствор при последующей обработке раствором лимоннокислого или виннокислого аммония. Нерастворим в H<sub>2</sub>O, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, органических кислотах и NH<sub>4</sub>OH.

Миметезит — Pb<sub>2</sub>Cl[AsO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, примеси P, Sb, Ca, Ba. Растворим в HNO<sub>3</sub>, HCl и KOH. Нерастворим в H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COOH, NaCl, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>.

Молибденит — MoS<sub>2</sub>, примеси Re. Молибденит полностью растворим в горячей царской водке. Хорошо растворим в NaClO и KClO. Частично растворим в S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 300 °C. Немного растворим в горячей конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в кипящей — разлагается с выделением молибденовой кислоты. Молибденит нерастворим в HCl и растворах щавелевой кислоты. Нерастворим в растворах щелочей, щелочных карбонатов и аммиака.

Молибдит — MoO<sub>3</sub>. Легко растворим в HCl, хуже в NH<sub>4</sub>OH. Растворим в HNO<sub>3</sub>, но легко выпадает из азотнокислых растворов. Растворим в царской водке и растворах щелочей и щелочных карбонатов. Нерастворим в H<sub>2</sub>O.

Моренозит — NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, примеси Mg, Al, Fe. Легко растворим в H<sub>2</sub>O, кислотах и NH<sub>4</sub>OH.

Мусковит — KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>, примеси Mn, Cr, Ba, Fe, Mg. Растворим в HF. Кипящие HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> оказывают на мусковит малое действие.

Мышьяк самородный — As, примеси Sb до 9, Fe до 2, Ni до 4,6 %. Растворяется в хлорной воде, царской водке и горячих растворах KOH. HNO<sub>3</sub> окисляет As в мышьяковистую кислоту. Слабо растворим в растворах Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Нерастворим в HCl.

Непутит — H<sub>4</sub>(Ni, Mg)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Растворим в HCl и HNO<sub>3</sub>. Разрушается растворами щавелевой кислоты. Нерастворим в H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, винной и лимонной кислотах и аммиаке. Не разлагается H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Нефелин — KNa<sub>3</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>4</sub>. Нефелин разлагается водой при 200 °C, причем остается большой остаток. Полностью разлагается HCl с выделением студенистого кремнезема, щавелевой и другими органическими кислотами.

Никелин — NiAs, примеси Sb, Fe, реже Co, Bi, Cu. Растворим полностью в HNO<sub>3</sub>, царской водке. Разлагается H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и переходит в раствор при последующей обработке раствором лимоннокислого или виннокислого аммония. Нерастворим в H<sub>2</sub>O, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, органических кислотах.

Нонтронит — (Fe, Al)<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>, примеси Mg, Ca, K, Na, Cr. Хорошо растворим в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, разбавленной HCl и весьма медленно в разбавленной HNO<sub>3</sub>.

Оливин — (Mg, Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>], примеси Mn, Ni, Co, Ca, Al. Растворим в HCl, причем богатые железом образцы растворяются легче, чем бедные. С кислотами оливин, растворяясь, образует студенистый осадок кремнекислоты.

Ортоклаз — K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], примеси Na, Ba, Fe. В кислотах, за исключением плавиковой, нерастворим. Растворы NH<sub>4</sub>Cl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, NaNO<sub>3</sub> действуют очень слабо. При кипячении с конц. раствором KOH разлагается на щелочной силикат, растворимый в воде, и калий-алюмосиликат, нерастворимый в воде, но легко растворимый в кислотах. Вода растворяет очень слабо, так же как и вода, содержащая CO<sub>2</sub>.

Пентландит — (Fe, Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, примеси Co до 3 %, Se, Te. При обработке HCl тонкоизмельченный пентландит (особенно разности бедные, никелем) час-

тично растворяется. Растворим в  $\text{HNO}_3$ . Разлагается  $\text{H}_2\text{O}_2$  и растворяется при последующей обработке раствором лимоннокислого или виннокислого аммония. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , органических кислотах и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Пирит** —  $\text{FeS}_2$ , примеси  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{As}$  ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sb}$  и др. в виде включений). Полностью растворим в конц.  $\text{HNO}_3$  без выделения  $\text{S}$  в отличие от марказита, в царской водке с выделением  $\text{S}$ , в конц. растворах щелочей при пропускании хлора. Горячие разбавленные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на пирит не действуют. Растворим в  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  при нагревании до  $300^\circ\text{C}$ . Разбавленные растворы солей оксидного железа при температуре кипения быстро разлагают пирит; на холоду — медленно. Пирит солями оксидного железа окисляется значительно сильнее, чем марказит. Полностью разлагается  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В противоположность марказиту нерастворим в  $3\text{M}$  растворе сернистых солей. В  $\text{HF}$  нерастворим.

**Пироксены** —  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$  с примесью других силикатов. Двойные и более соединения, образующие (за исключением сподумена) непрерывные ряды: энстатит — гиперстен, энстатит — авгит, диопсид — геденбергит и т. д., традиционно считающиеся самостоятельными минеральными видами.

Наиболее распространенные железосодержащие разновидности пироксенов: диопсид —  $\text{Fe}$  до 5%, примеси  $\text{Mn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ti}$ ; бронзит —  $\text{Fe}$  до 10%, примеси  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Al}$ ; эгирин —  $\text{Fe}$  до 25%, примеси  $\text{K}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ; гиперстен —  $\text{Fe}$  до 26%, примеси  $\text{Mn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ . Растворимость в  $\text{H}_2\text{O}$  чистой и насыщенной  $\text{CO}_2$  ничтожна. Кислоты на пироксены практически не действуют, за исключением акмита и эгирина, которые медленно разлагаются конц.  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Пиролозит** —  $\text{MnO}_2$ , примеси  $\text{Ba}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  и др. Легко растворим в  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$  с выделением хлора,  $\text{FeSO}_4$ . В присутствии восстановителей полностью растворяется в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{HNO}_3$  при любой концентрации действует на минерал очень медленно. Конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  растворяют при температуре свыше  $110^\circ\text{C}$ ; в присутствии металлической ртути, в качестве катализатора, минерал растворяется и в разбавленных кислотах. Нерастворим в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

**Пироморфит** —  $\text{Pb}_3\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ . Легко растворим в конц.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ . Свободный от кальция минерал легко растворим в  $\text{KOH}$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и растворах  $\text{NaCl}$ .

**Пирофиллит** —  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , примеси  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ti}$ . Частично растворим в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании до паров  $\text{SO}_3$ . Нерастворим в конц.  $\text{HCl}$ ,  $11,5\text{M}$  растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $1\text{M}$  растворе  $\text{KOH}$  при нагревании до  $100^\circ\text{C}$ .

**Пирротин** — от  $\text{Fe}_9\text{S}_6$  до  $\text{Fe}_{16}\text{S}_{17}$ . Растворим в  $\text{HCl}$  с выделением  $\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . В  $\text{HF}$  растворяется очень трудно. Разбавленная  $\text{HNO}_3$  (1:1) на холоду не действует на пирротин, но при нагревании растворяет его. Легко растворим в кипящих растворах  $\text{Na}_2\text{S}$ . Растворы лимонной кислоты, в отличие от пирита, разлагают пирротин уже на холоду с выделением  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Плюмбоярозит** —  $\text{PbFe}_6[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_{12}$ . Растворим в  $\text{HNO}_3$ . Медленно растворяется в кипящей  $\text{HCl}$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , растворах  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

**Повеллит** —  $\text{CaMoO}_4$ , примеси  $\text{WO}_3$ . Растворим в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , царской водке. Растворим в карбонатах щелочей при длительном кипячении, скорость растворения значительно возрастает при повышении температуры до  $150$ — $200^\circ\text{C}$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Полидимит** —  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , примеси  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ . Растворим в  $\text{HNO}_3$  с выделением  $\text{S}$ . Разлагается  $\text{H}_2\text{O}_2$  и растворяется при последующей обработке раствором лимоннокислого или виннокислого аммония. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , органических кислотах и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Псиломелан** —  $\text{BaMn}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_{20}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Химический состав сильно колеблющийся.  $\text{Ba}$  до 16,  $\text{Mn}^{2+}$  до 10,  $\text{Mn}^{4+}$  до 47%, примеси  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и др. Легко растворим в  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , в щавелевой кислоте. Растворим в  $\text{HCl}$  с выделением  $\text{Cl}_2$ . Тонкоизмельченный минерал растворяется в кипящем растворе лимонной кислоты с выделением  $\text{CO}_2$ .

**Реальгар** —  $\text{As}_4\text{S}_4$ . Разлагается  $\text{HNO}_3$  и царской водкой. Растворим в хлорной воде. Немного растворим в сероуглероде и бензоле при нагревании. Трудно растворим в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , щелочах. Нерастворим в  $\text{HCl}$ .

Родонит —  $\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ , примеси Fe, Mg, Al, Zn. Нерастворим в кислотах, в том числе и в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Родохрозит —  $\text{MnCO}_3$ , примеси Fe, Mg, Ca, Zn, Co. Растворим в разбавленных минеральных кислотах. Медленно растворим в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В  $\text{H}_2\text{O}$ , содержащей  $\text{CO}_2$ , растворяется около 0,5 г/л.

Ртуть самородная — Hg, редко примеси Au, Ag. Растворима в горячей конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также в конц. и разбавленной  $\text{HNO}_3$ . Легко растворима в царской водке. Легко образует амальгамы со многими металлами. Нерастворима в растворах сульфидов щелочных металлов, но в присутствии слабых окислителей (например, S в виде  $\text{Na}_2\text{S}$ ), по-видимому, постепенно подвергается переходу в  $\text{HgS}$  и растворяется. Нерастворима в HCl, не содержащей воздуха, и в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Сенармонтит —  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Растворим в HCl, царской водке, едких щелочах, винной кислоте.

Сервантит —  $\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$ . Растворим в HCl, царской водке, едких и сернистых щелочах, винной кислоте. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ .

Серпентин —  $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ , примеси Fe до 10%, Ni. При обработке кипящей HCl или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворяются MgO и, если присутствует, FeO. Остающаяся кремнекислота растворима в кипящем растворе KOH или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Кипящий раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  не растворяет природного серпентина. Из сильно прокаленного серпентина в раствор переходит от 2 до 6%  $\text{SiO}_2$ . Минерал не растворяется в кипящем растворе соды, в чистой и содержащей  $\text{CO}_2$  воде.

Сидерит —  $\text{FeCO}_3$ , примеси Mg, Mn. Легко растворим в кислотах, в том числе и в уксусной.

Скородит —  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , примеси Al. Легко растворяется в HCl. Растворим в хлорной воде и царской водке. Растворы KOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  извлекают  $\text{As}_2\text{O}_5$ , но осаждают оксид железа. В  $\text{HNO}_3$  нерастворим.

Смальтин —  $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})\text{As}_2$ . Растворим в конц.  $\text{HNO}_3$  с выделением  $\text{As}_2\text{O}_3$ , в  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  при 180 °C. Нерастворим в HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и растворах аммонийных солей.

Смитсонит —  $\text{ZnCO}_3$ , примеси Fe, Mn, Mg, Co, Cd, In. Растворим в слабых растворах кислот, 2M растворе KOH, смесях Лоу и Муспрата, в  $\text{NH}_4\text{OH}$  только в присутствии аммонийных солей. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ . Ничтожно растворим в растворах: NaCl, KCl,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Станнин —  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , примеси Zn до 11, Cd до 1,5, Pb до 2, Ag до 1, Sb до 3, In до 1%, видимо, примеси представлены включениями. Растворим в конц.  $\text{HNO}_3$  и царской водке с выделением S и  $\text{SnO}_2$ , при повышенном содержании HCl в царской водке олово переходит в раствор. Растворим в  $\text{HCl} + \text{KClO}_3$ .

Стибконит —  $\text{Sb}_2^{1+}\text{Sb}_2^{3+}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Растворим в HCl, царской водке, едких и сернистых щелочах, винной кислоте. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ .

Сурик —  $\text{Pb}_2^{2+}\text{Pb}^{4+}\text{O}_4$ . Растворим в HCl с выделением  $\text{Cl}_2$ , в KOH;  $\text{HNO}_3$  растворяет лишь оксид свинца, бурый диоксид остается в нерастворимом остатке. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в растворах NaCl,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

Сфалерит — ZnS, примеси Fe до 26, Mn до 6%, Cd, Ga, Ge, Sn, Hg, Te. Растворим в конц. HCl и  $\text{HNO}_3$ , в 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , в 0,5M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в 2M растворе KOH, смесях Лоу и Муспрата.

Сферокобальтит —  $\text{CoCO}_3$ . Растворим в кислотах, в аммиачном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при нагревании.

Тальк —  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , примеси Fe, Al, Mn, Ca, Ni. При кипячении прокаленного талька с раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до 25% содержащейся в нем кремнекислоты переходит в раствор. В кислотах, даже после прокалывания, нерастворим, за исключением HF.

Теннантит —  $\text{Cu}_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$  — общая формула изоморфного ряда, примеси Zn, Fe, Ag до 1%, реже Hg, Ni, Co, Bi, Te. Растворим в  $\text{HNO}_3$ , с последующей добавкой HCl, при комнатной температуре. Растворим в растворах KCN. В кипящем растворе KCN + KOH растворим тем быстрее, чем меньше содержит Ag. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , 1M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Тенорит — CuO легко растворим в кислотах. Растворим в  $\text{NH}_4\text{OH}$  и KCN. Незначительно растворим в NaOH, KOH,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ .

Тетрадимит— $\text{Bi}_2\text{TeS}_3$ , примеси Se, Pb, Fe. Растворяется в горячей конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в  $\text{HNO}_3$ , в растворах солей оксидного железа (II). Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$ .

Титанит— $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$ , примеси Fe, TR, Nb, Al, Mn, Sn. Разлагается  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании. На холоду разлагается  $\text{HCl}$  весьма медленно и лишь часть титана переходит в раствор. При нагревании разложение идет быстрее и почти весь титан растворяется. Раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  не оказывает на титанит никакого действия.

Тунгстит— $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ , примеси Ca, Fe. Растворим в  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ .

Турьит (смесь гематита и гётита) —  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Хорошо растворим в минеральных кислотах, кроме  $\text{HNO}_3$ , в которой растворение идет весьма медленно. Нерастворим в уксусной кислоте.

Уваровит— $\text{Cr}_2\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]_3$ . Нерастворим в концентрированных растворах щелочей, кислот, за исключением  $\text{HF}$ .

Фаялит— $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Легко растворим в кислотах с выделением геля кремнекислоты.

Ферригаллуазит— $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Легко растворим в разбавленных минеральных кислотах, за исключением  $\text{HNO}_3$ , которая действует медленно.

Флюорит— $\text{CaF}_2$ , примеси I, Ce, Sr, Th, U. Полностью разлагается конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с выделением  $\text{HF}$ .  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  действуют значительно слабее. Растворы щавелевой и винной кислот при нагревании разлагают флюорит. Не оказывают действия растворы  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$ . Практически нерастворим в воде.

Фосгенит— $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$ . Растворим в разбавленной  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Весьма незначительно растворяется в растворах  $\text{NaCl}$ . Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$  и растворах  $\text{FeCl}_3$ .

Франклинит— $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Растворим в  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , в 3M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Нерастворим в 0,5M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в 2M растворе  $\text{KOH}$ , смесях Лоу и Муспрата.

Халькантит— $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , примеси Fe, Co, Zn, Mg. Растворим в воде, кислотах,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{KCN}$ .

Халькозин— $\text{Cu}_2\text{S}$ , примеси Ag, реже Fe, Co, Ni, As, Au. Растворим в растворах солей окисного железа. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , 1M растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , в 0,5M растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Халькопирит— $\text{CuFeS}_2$ , примеси Ag, Au, Tl, Te, Se. Полностью растворим в  $\text{HNO}_3$  с выделением S. Лучшее всего растворяется в царской водке. Растворим в  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .  $\text{HCl}$  частично переводит в раствор Fe и лишь следы Sn. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , но последняя реагирует с поверхностью минерала, образуя на ней пленку сульфида меди (цвета побежалости). Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , 1M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KCN}$ .

Халькостибит— $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Растворим в царской водке. Медленно растворяется при нагревании в  $\text{HCl}$ , щелочах и сульфидах щелочных металлов.

Хлоантит— $\text{NiAs}_2$ . Растворим в  $\text{HNO}_3$ . Разлагается  $\text{H}_2\text{O}_2$  и переходит в раствор при последующей обработке раствором лимоннокислого или виннокислого аммония. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и органических кислотах.

Хлориты— $(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разлагает некоторые хлориты полностью. На природный хлорит  $\text{HCl}$  действует слабо, на прокаленный — значительно сильнее.

Хризоколла— $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Растворяется в кислотах, причем выделяет кремнекислоту, но не в студенистом состоянии, а в виде порошка, в  $\text{KCN}$ , унитоле, ЭДТА. Весьма медленно растворяется в  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Нерастворима в  $\text{H}_2\text{O}$ .

Хромит— $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Ввиду непостоянства состава фактически следует рассматривать как ряд хромшпинелей, примеси Al, Ca, Mn. Полностью растворим при нагревании в конц.  $\text{HCl}$ . Нерастворим в растворах едких щелочей. При высоких температурах, под давлением (в запаянных трубках) медленно растворяется в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании до паров  $\text{SO}_3$ . Не разрушается заметно минеральными кислотами и  $\text{HF}$ .

Церуссит— $\text{PbCO}_3$ , примеси Zn. Легко и полностью растворяется в  $\text{HNO}_3$ , конц.  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и растворах  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Растворим в конц. растворах

КОН. Практически нерастворим в воде, а также в воде, содержащей  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

Цинкениит —  $\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Растворим в  $\text{HCl}$  и царской водке. Полностью переходит в раствор при продолжительном кипячении с КОН. Растворы сернистых щелочей разлагают минерал при кипячении, растворяя  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и оставляя  $\text{PbS}$ . Нерастворим в воде и растворах винной и лимонной кислот.

Цинкит —  $\text{ZnO}$ , примеси  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ . Растворим в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , 0,5M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2M растворе КОН, смесях Лоу и Муспрата. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ .

Цинково-медный мелантерит —  $(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Fe})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , примеси  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ . Легко растворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , кислотах, смесях Лоу и Муспрата и в растворах KCN. На сухом воздухе теряет воду и превращается в халькантит. Растворим в щелочах с выделением в осадок гидрата оксида железа (II), быстро окисляющегося на воздухе.

Цинково-медный халькантит —  $(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Fe})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Легко растворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , кислотах, смесях Лоу и Муспрата и в растворах KCN. Растворим в щелочах с выделением в осадок гидроксида железа (II), быстро окисляющегося на воздухе.

Цинкозит —  $\text{ZnSO}_4$ . Легко растворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , кислотах, щелочах, смесях Лоу и Муспрата.

Шеелит, разновидность молибдошеелит —  $\text{CaWO}_4$ , примеси  $\text{Mo}$  до 8,2%,  $\text{Cu}$ . Полностью разлагается  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с выделением вольфрамовой кислоты, которая легко растворима в щелочах и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Растворы едких щелочей,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  частично разлагают минерал на холоду, при повышении температуры до 200 °C разложение идет практически полностью.

Шпинель —  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Чистых представителей этого ряда нет, примеси  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ , реже  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ . Кислоты, кроме  $\text{HF}$ , на шпинель не действуют.

Штольцит —  $\text{PbWO}_4$ . Под действием конц.  $\text{HCl}$  и конц.  $\text{HNO}_3$  разлагается, выделяя желтый осадок  $\text{WO}_3$ , легко растворимый в  $\text{NH}_4\text{OH}$  и растворах щелочей. Растворим в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании до паров  $\text{SO}_3$ . Разлагается растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , причем  $\text{PbCO}_3$  выпадает в осадок. Растворим в растворах КОН. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , растворах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

Энаргит —  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , примеси  $\text{Sb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sn}$ . Растворим в  $\text{HNO}_3$ , царской водке и KCN. Растворы КОН извлекают из минерала сернистый мышьяк. Нерастворим в  $\text{H}_2\text{O}$ , 1M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Эпидот —  $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ , примеси  $\text{TR}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ti}$ . О растворимости в  $\text{HCl}$  данные противоречивы: по одним природный эпидот  $\text{HCl}$  не разрушается, а прокаленный растворяется полностью с выделением  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , по другим ни сырой, ни прокаленный минерал нерастворим, по третьим тонкоизмельченный природный эпидот разлагается полностью при длительном кипячении с  $\text{HCl}$ . Серная кислота не действует.  $\text{HNO}_3$  разлагает природный эпидот частично, прокаленный же легко и полностью. Растворим в смеси  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Эритрин —  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , примеси  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ . Легко растворяется в кислотах с розовым окрашиванием. В  $\text{HCl}$  растворяется с голубым окрашиванием, переходящим в розовое при разбавлении водой. Растворы КОН частично разлагают минерал.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	4
<b>Глава 1. Современные методы исследования вещественного состава полезных ископаемых при обогащении. Н. Н. Масленицкий, Р. С. Мильнер</b>	<b>6</b>
Элементный анализ . . . . .	7
Методы предварительной концентрации минералов . . . . .	10
Микроскопический метод . . . . .	18
Химические методы . . . . .	21
Рентгенометрический метод . . . . .	40
Микрорентгеноспектральный метод . . . . .	42
Термический метод . . . . .	44
Электронно-микроскопический метод . . . . .	47
Спектрометрический метод . . . . .	49
Ядерно-физический метод . . . . .	50
Магнитные методы . . . . .	51
Метод определения плотности . . . . .	52
<b>Глава 2. Бокситы. Н. Н. Масленицкий, Р. С. Мильнер, Н. В. Будникова, М. Н. Федорова</b>	<b>53</b>
Минеральный состав бокситов . . . . .	54
Технология переработки бокситов . . . . .	56
Химические исследования состава бокситов . . . . .	58
Методики фазового анализа бокситов . . . . .	73
<b>Глава 3. Нефелиновые породы. Н. В. Будникова, Р. С. Мильнер</b>	<b>87</b>
Минеральный состав нефелинов . . . . .	88
Технология переработки нефелинов . . . . .	89
Химические исследования состава нефелинов . . . . .	89
Методики фазового анализа нефелинов . . . . .	93
<b>Глава 4. Алунитовые руды. Р. С. Мильнер, Н. В. Будникова</b>	<b>96</b>
Минеральный состав алунитов . . . . .	96
Технология переработки алунитов . . . . .	97
Химические исследования состава алунитов . . . . .	97
Методики фазового анализа алунитов . . . . .	99
<b>Глава 5. Дистеновые породы. Р. С. Мильнер, М. Н. Федорова</b>	<b>101</b>
Минеральный состав дистеновых пород . . . . .	101
Технология переработки дистеновых пород . . . . .	102
Химические исследования состава дистеновых пород . . . . .	103
Методики фазового анализа дистеновых пород . . . . .	104
<b>Глава 6. Каолиновые глины. М. Н. Федорова, Р. С. Мильнер</b>	<b>107</b>
Минеральный состав каолинов . . . . .	108
Технология переработки каолинов . . . . .	109
Методики фазового анализа каолинов . . . . .	110

Глава 7. Бентонитовые глины. <i>М. Н. Федорова, Р. С. Мильнер</i>	114
Минеральный состав бентонитов	115
Технология переработки бентонитов	115
Физико-химические исследования состава бентонитов	116
Методики определения свойств и состава бентонитов	116
Глава 8. Кварцевые пески. <i>М. Н. Федорова, Р. С. Мильнер</i>	124
Минеральный состав кварцевых песков	124
Технология переработки кварцевых песков	124
Исследование состава кварцевых песков	126
Методики фазового анализа кварцевых песков	126
Определение кварца фторидным методом	126
Глава 9. Тальковые породы. <i>Н. В. Будникова, М. Н. Федорова</i>	130
Минеральный состав тальковых пород	131
Технология переработки тальковых пород	131
Химические исследования состава тальковых пород	131
Методики фазового анализа тальковых пород	133
Глава 10. Карбонатные породы. <i>М. Н. Федорова, Р. С. Мильнер</i>	135
Минеральный состав карбонатных пород	136
Технология переработки карбонатных пород	137
Химические исследования состава карбонатных пород	137
Методики фазового анализа карбонатных пород	138
Глава 11. Фосфаты. <i>Р. С. Мильнер</i>	144
Минеральный состав фосфатов	145
Технология переработки фосфатов	147
Избирательное растворение фосфатов	147
Определение минеральных форм фосфора	149
Глава 12. Серные руды. <i>Р. С. Мильнер</i>	149
Минеральный состав серных руд	150
Технология переработки серных руд	151
Исследование вещественного состава серных руд	151
Методики анализа серных руд	153
Глава 13. Флюоритовые руды. <i>Н. В. Будникова</i>	154
Минеральный состав флюоритовых руд	155
Технология переработки флюоритовых руд	155
Химические исследования состава флюоритовых руд	155
Методики фазового анализа флюоритовых руд	157
Список литературы	161
Приложение 1. Растворимость главных породообразующих минералов	163
Приложение 2. Данные о взаимодействии минералов с реагентами	166

*Николай Николаевич Масленицкий, Мария Николаевна Федорова,  
Роза Самуиловна Мильнер и др.*

## **ХИМИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ**

Редактор издательства А. М. Антокольская  
Обложка художника Г. А. Петрова  
Художественный редактор Е. Л. Юрковская  
Технический редактор Т. А. Герчикова  
Корректор М. А. Чистякова  
ИБ № 3535

Сдано в набор 07.09.82. Подписано в печать 24.02.83. Т-02585. Формат 60×90/16.  
Бумага типографская № 1. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 11,25.  
Усл. кр.-отт. 11,5. Уч.-изд. л. 13,0. Тираж 1000 экз. Заказ 399/8368-14 Цена 70 коп.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский  
проезд, 1/19 Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ

## Вниманию читателей

### В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НЕДРА» ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ НОВЫЕ КНИГИ

**КОГАН Р. И., БЕЛОВ Ю. П., РОДИОНОВ Д. А.**

#### **Статистические ранговые критерии в геологии**

10 л.,— 55 к.

Проанализирован и обобщен материал по применению в геологии математических методов, основанных на статистических ранговых критериях. Описаны наиболее важные и актуальные методы классификации геологических объектов, корреляционного и регрессионного анализа, выделения информативной комбинации признаков. Предложены оптимальные сочетания ранговых и параметрических критериев для получения надежных выводов и их обоснованной геологической интерпретации. Даны примеры практического использования рекомендуемых методов для решения геологических задач.

Для геологов и других специалистов геологических организаций различного профиля, применяющих в своих исследованиях статистические методы.

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ бериллия, щелочных и щелочноземельных элементов в минеральном сырье**

Столярова И. А., Хитров В. Г., Воронкова М. А. и др.

14 л.,— 75 к.

Рассмотрен анализ минерального сырья на бериллий, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, магний, кальций, стронций и барий. Для каждого из них приведены геолого-минералогическая и аналитическая характеристики. Описаны современные методы их определения в различных геологических объектах и дана сравнительная оценка методов. Приведены рабочие прописи химических, физико-химических и физических методов анализа. Особое внимание уделено полному анализу карбонатных пород и гипса.

Для геологов, минералогов и других специалистов, занимающихся изучением вещественного состава минерального сырья, а также для научно-технического персонала аналитических лабораторий геологической службы.

*Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или заказать через отдел «Книга — почтой» магазинов:*

№ 17 — 199178, Ленинград, В. О., Средний проспект, 61;

№ 59 — 127412, Москва, Коровинское шоссе, 20

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»

70коп.

103  
1

4102

НЕДРА