

Р. КНУБОВЕЦ, В. ГНЕДЕНКОВА, Л. ЮРКОВА

ОСОБЕННОСТИ ОЖЕЛЕЗНЕННЫХ ФОСФАТОВ ТООЛСЕ

R. KNUBOVETS, V. GNEDENKOVA, L. JURKOVA. RAUDA SISALDAVATE TOOLSE FOSFAATIDE
OMADUSED

R. KNUBOVETS, V. GNEDENKOVA, L. YURKOVA. PROPERTIES OF Fe-CONTAINING TOOLSE
PHOSPHATES

Представлена М. Вейдерма

Из известных месторождений фосфоритов Прибалтики наиболее перспективным для промышленного освоения является месторождение Тоолсе. Для фосфоритов Тоолсе характерна высокая ожелезненность. При флотационном обогащении железо обычно концентрируется в фосфатосодержащих продуктах и отрицательно влияет на их химическую переработку. Рентгенографически в этих продуктах обнаружено присутствие пирита. Однако определяющее влияние на химическую переработку оказывает т. н. непиритное железо [1].

Цель настоящей работы заключалась в уточнении кристаллохимических особенностей фосфатного вещества ожелезненных фосфоритов Тоолсе. Эти фосфаты относятся к минералам группы апатита; содержание фтора в них постоянно ниже стехиометрического соотношения фтор—фосфор во фторапатите.

Недавно было установлено [2], что в малофтористых апатитах наряду с ортофосфатными группами присутствуют пирофосфатные группировки. Это проявляется в ИК-спектрах поглощения как колебания P—O—P с частотой 720—740 см⁻¹.

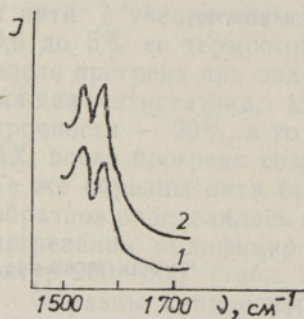
Полосы поглощения с такой частотой были обнаружены в фосфатах Тоолсе, причем интенсивность полос заметно возрастала при увеличении содержания железа в образцах.

Убедительные доказательства влияния содержания железа на процесс конденсации ортофосфатных групп и образования мостиков P—O—P в фосфате были получены при разделении флотационного концентрата на магнитные и немагнитные фракции.*

В ИК-спектрах магнитных фракций резко возрастала интенсивность полос поглощения 740 см⁻¹ по сравнению со спектрами немагнитных фракций.

В ИК-спектрах фосфатов Тоолсе наряду с колебаниями групп (PO₄)³⁻ и (P₂O₇)⁴⁻ зарегистрировано поглощение в интервале 1170—1250 см⁻¹, которое можно отнести к иному сорта фосфорно-кислородным

* Полиградиентная сепарация флотационного концентрата Тоолсе (I=1,2 А; диам. шариков 15 мкм) проведена В. Скродским.



Участки ИК-спектров поглощения олеата натрия, адсорбированного на поверхности фосфата. 1 — содержание Fe_2O_3 в фосфате 4,18%; 2 — содержание Fe_2O_3 в фосфате 2,30%.

группировкам с выраженной связью $\text{P}=\text{O}$. Поглощение в названном интервале характерно для самых различных железосодержащих фосфатов [3, 4].

Для анализа зависимости этого поглощения от содержания железа в изучаемых образцах фосфат флотационного концентрата был разделен по гравиметрическим классам 2,9—3,05 и 3,05—3,15 г/см³. Сравнительное изучение этих фракций показало, что интенсивность поглощения 1170—1250 см⁻¹ заметно возрастает в более ожелезненной фракции 3,05—3,15 г/см³.

Интересные результаты, свидетельствующие о неоднородности фосфата Тоолсе и о роли железа в образовании нехарактерных для апатитов связей $\text{P}=\text{O}$, были получены при исследовании фосфатных фракций, выделенных из хвостов флотации фосфорита. Их рентгенографический анализ показал, что выделенный фосфат всегда является менее раскристаллизованным (по сравнению с фосфатом концентратов), в нем больше аморфной составляющей, дифрактограмма этого фосфата имеет в два раза больший фон, не содержит отдельно разрешенного отражения $d=2,77$ Å, характерного для апатита. ИК-поглощение около 1250 см⁻¹ оказалось более интенсивным в фосфате, выделенном из хвостов флотации, по сравнению с фосфатом, выделенном из концентратов, и особенно оно усиливалось при ожелезнении фракции.

В ИК-спектрах фосфатных фракций, полученных из концентратов и хвостов флотации, удалось зарегистрировать слабые полосы поглощения 830 см⁻¹, усиливающиеся по мере ожелезнения фракции (особенно в магнитных фракциях). Это поглощение может быть отнесено к колебаниям $[\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}]$, $[\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}]$ в многоядерных железосодержащих комплексах [5]. Отметим, что интенсивность полосы поглощения 830 см⁻¹ всегда была больше в ИК-спектрах фосфатных фракций, выделенных из концентратов.

Таким образом, в фосфоритах Тоолсе присутствуют различные железосодержащие продукты: пирит, клатратные железосодержащие комплексы и железосодержащие фосфаты.

Содержание железа в фосфате оказывает заметное влияние на взаимодействие с флотационными реагентами — собирателями типа карбоновых кислот. На рисунке приведен ИК-спектр олеата натрия, адсорбированного на поверхности двух образцов фосфата Тоолсе с разным содержанием железа. Характер взаимодействия качественно остался неизменным — ионная форма олеата (1550, 1570 см⁻¹) остается единственной, однако доля хемосорбции (1550 см⁻¹) заметно возрастает при увеличении содержания железа в образце. Очевидно, такой характер влияния содержания железа на взаимодействие с анионным собирателем сильно затрудняет получение малоожелезистого концентрата при флотации карбоновыми кислотами.

Выводы

1. В рудах месторождения Тоолсе, помимо фосфатов апатитовой группы, присутствуют железосодержащие фосфаты с выраженной связью $P=O$.
2. По мере увеличения содержания железа в фосфатном веществе происходит активация хемосорбционного взаимодействия фосфата с флотационным собирателем типа карбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А. Получение экстракционной фосфорной кислоты и двойного суперфосфата из фосфоритных концентратов месторождения Тоолсе. — Хим. пром-сть, 1978, № 3, с. 193.
2. Кнубовец Р. Г., Портнов А. М., Черенкова Г. И. Полимерная фосфатная группа в малофтористом апатите. — Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 5, с. 1280.
3. Геворкян С. В. Некоторые кристаллохимические аспекты ИК-спектроскопии фосфатов и арсенатов. Автореф. канд. дис. Киев, 1977.
4. Crystallographic properties of fertilizer compounds. Alabama, 1970.
5. Методы и достижения бионеорганической химии. М., 1978.

Государственный научно-исследовательский институт горнохимического сырья «ГИГХС»

Поступила в редакцию
22/VIII 1979

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 29. KÕIDE
KEEMIA. 1980, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 29
ХИМИЯ. 1980, № 1

УДК 550.42 : 546

Х. ПАЛМРЕ, Хельви ХЕДРЕЯРВ

ЗАМЕТКИ О ВСТРЕЧАЕМОСТИ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ В ПИРИТОВЫХ КРИСТАЛЛАХ ПАЛЕОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЭСТОНИИ

H. PALMRE, Helvi HODREJARV. ANDMEID MOLÜBDEENI JA REENIUMI ESINEMISE KOHTA
EESTI PALEOSOIKUMI PÜRIIDIKRISTALLIDES

H. PALMRE, Helvi HODREJARV. BEMERKUNGEN ÜBER DAS VORKOMMEN DES MOLYBDÄNS
UND RHENIUMS IN DEN PYRITKRISTALLEN DES PALÄOZOIKUMS ESTLANDS

Представлена И. Клесментом

Геохимические особенности молибдена и рения изучались многими исследователями [1-5], но о встречаемости молибдена и рения в пиритовых кристаллах палеозойских отложений Эстонской ССР в настоящее время имеется очень мало сведений. Мы считали целесообразным дать первые сведения о характере распространения вышеназванных эле-