

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 32. KOIDE
KEEMIA. 1983, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 32
ХИМИЯ. 1983, № 3

<https://doi.org/10.3176/chem.1983.3.11>

УДК 661.632.014 : 546.65 + 553.64 : 543.08

Людмила ВИИСИМАА, М. ВЕЙДЕРМА,
Этелка ГРАФ-ХАРЗАНИ, Я. БЕРСИ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ФОСФАТНЫХ КОНЦЕНТРАТАХ ПРИБАЛТИКИ

Ludmilla VIISIMAA, M. VEIDERMA, Etelka GRAF-HARSANYI, J. BERCZI. HARULDASED MULD-
METALLID BALTIKUMI FOSFAADIKONTSENTRAATIDES

Ludmilla VIISIMAA, M. VEIDERMA, Etelka GRAF-HARSANYI, J. BERCZI. RARE EARTH ELEMENTS
IN THE BALTIC PHOSPHATE CONCENTRATES

Необходимость комплексной оценки и определения микроэлементного состава фосфатного сырья обусловлена масштабами его переработки и растущим значением сопутствующих элементов. В первую очередь это касается редкоземельных элементов (РЗЭ), содержание которых в фосфатах, как правило, значительно превышает кларковое [1-3]. Важно при этом определение и выделение индивидуальных РЗЭ, поскольку при совместном использовании теряются их специфические свойства [4].

В работах по изучению состава природных фосфатов отмечается существенное варьирование содержания РЗЭ в фосфатах не только разных формаций, но и в пределах одного месторождения [2]. Указывается на присутствие значительных (до 50% от суммы РЗЭ) количеств иттрия и лантаноидов цериевой подгруппы с возможным сдвигом максимума для некоторых фосфоритов в сторону неодима [5]. Распределение отдельных лантаноидов изучено лишь в фосфатных рудах, хотя известно, что при флотационном обогащении природных фосфатов наряду с повышением концентрации P_2O_5 увеличивается и суммарное содержание РЗЭ [6].

В настоящей работе определены содержание и состав РЗЭ в фосфоритных концентратах новых перспективных месторождений Эстонской ССР (Тоолсе, Рягавере), рациональное использование которых особенно актуально. Для сравнения изучены образцы маардуского и кингисепского фосфоритных, а также кольского и ковдорского апатитовых концентратов.

Химический состав образцов (табл. 1) показывает, что суммарное содержание оксидов РЗЭ (ΣLp_2O_3), определенное экспресс-фотоколориметрическим методом [7], в тоолсеском и рягавереском фосфоритных концентратах несколько выше, чем в маардуском и кингисепском. Как видно из табл. 1, отношение суммы оксидов РЗЭ к P_2O_5 для фосфоритов Прибалтийского бассейна составляет 0,69—1,18%, что значительно выше, чем для фосфоритов большинства других месторождений как отечественных [8], так и зарубежных [9]. Для апатитовых концентратов, более богатых РЗЭ, эта величина достигает 1,21—2,29%.

Содержание отдельных лантаноидов в фосфатных концентратах

Химический состав образцов

Содержание, %	Фосфориты				Апатиты	
	тоолсе- ский	рягаве- реский	маарду- ский	кинги- сепский	кольский	ковдор- ский
P ₂ O ₅	27,40	27,70	28,80	28,50	39,20	37,80
CaO	39,50	42,68	41,20	44,06	52,00	52,70
CO ₂	3,05	6,68	3,39	7,51	0,17	2,60
Fe ₂ O ₃	2,55	3,13	2,85	1,15	0,37	0,22
SO ₃	2,42	4,50	5,48	0,46	0,15	0,20
F	2,58	2,66	2,73	2,68	3,28	1,06
MgO	1,03	2,80	1,30	3,14	—	2,85
R ₂ O ₃	3,09	3,67	3,42	1,72	1,95	0,64
в том числе суммарное со- держание оксидов РЗЭ	0,32	0,30	0,20	0,18	0,90	0,45
Нерастворимый остаток	18,30	9,3	14,5	9,3	1,17	0,74
Отношение, %						
$\frac{\Sigma \text{Ln}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5}$	1,18	1,08	0,69	0,63	2,29	1,21

Таблица 2

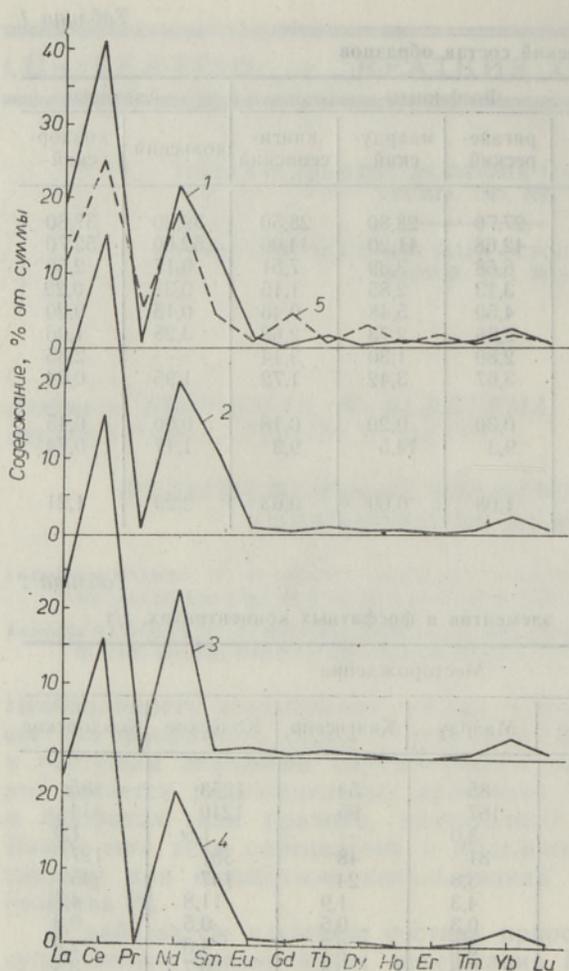
Содержание редкоземельных элементов в фосфатных концентратах, г/т

Элемент	Месторождение					
	Тоолсе	Рягавере	Маарду	Кингисепп	Кольское	Ковдорское
La	135	100	85	54	1253	185
Ce	282	181	167	95	1210	314
Pr	2,8	3,5	3,0	—	1,5	1,0
Nd	149	92	81	48	351	127
Sm	84	52	3,8	24	147	45
Eu	6,9	4,2	4,3	1,9	11,8	4,7
Gd	—	0,2	0,3	0,5	0,5	0,8
Tb	7,9	4,7	3,6	2,7	4,8	2,3
Dy	—	1,4	0,6	0,8	6,7	3,4
Ho	0,2	0,3	—	—	3,2	1,8
Er	0,2	—	—	—	0,8	0,6
Tm	1,9	1,6	0,9	0,4	1,8	0,9
Yb	15,1	11,2	9,6	5,8	5,1	5,5
Lu	1,4	1,0	0,9	0,5	1,0	0,8
Y	1080	990	900	920	1100	1100

определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и нейтронно-активационного анализа (НАА). ААС выполнили на приборе VARIAN-AAS 5 при сжигании смеси N₂O с ацетиленом; образцы переводили в раствор царской водкой. Для НАА использовали автоматический анализатор системы Capbega 8683 А с пневматической подачей образцов (без предварительной их подготовки) в атомный реактор, работающий на обогащенном уране с потоком нейтронов до $2,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Полученные данные (средние по обоим методам) приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что в составе эстонских фосфоритов присутствуют в качестве микропримесей практически все РЗЭ в концентрациях от 0,2 до 282 г/т. Количественно преобладают лантаноиды цериевой подгруппы, что характерно для земной коры в целом [2]. Иттриевая подгруппа, состоящая из гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция, представлена незна-



Состав лантаноидов в фосфоритных концентратах Прибалтики: 1 — Тоолсе, 2 — Рягвере, 3 — Маарду, 4 — Кингисепп, 5 — среднее содержание РЗЭ в фосфоритах по данным [2].

чительно, содержание некоторых из этих элементов, вероятно, ниже предела обнаружения данными методами анализа. Вместе с тем установлена повышенная концентрация иттрия (до 1080 г/т), что подтверждает иттриеносность фосфатных минералов [7], в особенности осадочных фосфоритов [9].

Состав лантаноидов в фосфоритах Прибалтики показан на рисунке, где кривая 5 приведена для сравнения. Распределение лантаноидов в изученных апатитовых концентратах носит аналогичный характер. Эстонские фосфориты, как и ковдорский апатит, обладают явно выраженным цериевым максимумом (около 40% от суммы РЗЭ), для кольского апатита характерен лантаново-цериевый максимум. Повышенное содержание неодима в эстонских фосфоритах [4] подтверждают и наши определения: на долю неодима приходится примерно 20% всех РЗЭ. Наблюдается также повышенное по сравнению с апатитовыми концентратами содержание самария и иттербия. Сравнение кривых 1—4 и 5 показывает, что распределение лантаноидов в изученных образцах мало отличается от среднего распределения РЗЭ в фосфоритах, лишь концентрации некоторых элементов иттриевой подгруппы (гадолиния, диспрозия и гольмия) ниже средних.

Таким образом, при комплексной переработке фосфатного сырья эстонские фосфориты могут служить источником лантана, церия, неодима, иттрия и других ценных РЗЭ.

1. Холодов В. Н. О редких и радиоактивных элементах в фосфоритах. — Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, 1963, вып. 17, 67—108.
2. Семенов Е. И., Холодов В. Н., Баринский Р. Л. Редкие земли в фосфоритах. — Геохимия, 1962, № 5, 434—438.
3. Mikulski, T. Apatyty i fosforyty jako miejsce geochemicznej koncentracji pierwiastkow rzadkich. — II Sympozjum Pierwiastki rzadkie i metalurgia chemiczna, Cz. III. Wroclaw, 1973, 73—83.
4. Коган Б. И. Редкие металлы. М., 1979, 124.
5. Лоог А. Редкие земли в оболочках фосфоритах Эстонии. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, 17, № 4, 433—435.
6. Вийсимаа Л. П., Вейдерма М. А. Эстонские фосфориты как возможные источники редкоземельных элементов. — В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по химии и технологии редких и рассеянных элементов. Ереван, 1981, 39.
7. Лештаева Т. Г. Экспрессный метод фотометрического определения РЗЭ с арсеназо III в апатитовом концентрате. — В кн.: Методы анализа руд Кольского полуострова. Апатиты, 1970, 160.
8. Холодов В. Н., Минеев Д. А. Редкие элементы в фосфоритах. — В кн.: Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, 1979, 46—65.
9. Altschuler, Z. The Bearing of Geochemistry on the Recovery of Uranium and Rare Earths in Phosphorites. — In: 2nd International Congress of Phosphorus Compounds. Boston, 1980, 605—626.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
22/X 1982

Будапештский технический университет