

(Институт проблем комплексного освоения недр, г. Караганда

Национальный научно-технический холдинг «Парасат», г. Астана)

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИОНОВ СВИНЦА И МЕДИ  
НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ  
МИНЕРАЛОВ В РЯДУ ОСНОВНЫХ СУЛЬФАТОВ  
И КАРБОНАТОВ**

**Аннотация**

Проведен сравнительный анализ колебательных и термодинамических свойств природных минералов меди и свинца с однотипными формулами: окисульфатов – долерофанита и ланаркита, основных карбонатов – азурита и гидроцеруссита. Расчет колебательных и термодинамических свойств минералов производился с помощью программы расчета кристаллических структур LADY, основанной на теории динамики кристаллической решетки. Рассмотрены характерные особенности инфракрасных спектров и температурных зависимостей теплоемкости рассматриваемых соединений, определяемые вкладами атомов металла.

**Ключевые слова:** термодинамические свойства, колебательные состояния, окисленные минералы меди и свинца

**Кілт сөздер:** термодинамикалық қасиеттер, тербелмелі күйлер, мыс пен қорғасынның тотыққан минералдары

**Keywords:** thermodynamic properties, vibrational modes, copper and lead oxidized minerals.

В современном горно-обогатительном комплексе наиболее характерной тенденцией является возрастающее вовлечение в переработку окисленных и смешанных руд цветных металлов. Такие руды, как правило, характеризуются сложным минеральным составом, что приводит к снижению эффективности процессов обогащения и необходимости разработки новых технологических схем. При этом важной и востребованной информацией являются фундаментальные данные о термодинамических свойствах индивидуальных минералов. Тем не менее, на данный момент сведения о термодинамических функциях природных окисленных минералов, полученные на основе экспериментальных измерений, не в полной мере охватывают круг рассматриваемых объектов. Современные расчетные методы, призванные восполнить этот пробел, обладая достаточной точностью, тем не менее несколько уступают экспериментальным методам при оценке и прогнозировании термодинамических функций. Поэтому установление

основных закономерностей и взаимосвязей в цепочке «состав – структура – свойства», позволяющих улучшить результативность расчетных методов, является важной и актуальной задачей.

В рамках данной концепции представляется полезным оценить влияние атомов широко востребованных в современной промышленности металлов на структурные свойства содержащих их кислородных соединений. Для проведения исследований были выбраны окисленные и основные сульфаты и карбонаты меди и свинца. Природные минералы долерофанит  $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$  и ланаркит  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  кристаллизуются в одной и той же пространственной группе  $C2/m$  моноклинной сингонии. Состав атомного набора и полное число атомов в элементарной ячейке у них также одинаковы. Структурные отличия у этих минералов, помимо большего атомного веса и ионного радиуса свинца, заключаются в том, что кислородное окружение атома меди в долерофаните представлено октаэдрами, а для свинца в ланарките характерны сложные координационные полиэдры. То же самое справедливо и для основных карбонатов этих металлов – азурита  $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$  и гидроцеруссита  $\text{Pb}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$ . Подобные различия в строении вносят соответствующий вклад в колебательные и, следовательно, термодинамические свойства кристаллов. Анализ проведенных подробных расчетов данных соединений позволил произвести оценку этого вклада. Исходные данные о кристаллической структуре минералов для расчета взяты из известных работ [1-5]. Расчеты колебательных и термодинамических свойств исследуемых соединений проводились в рамках теории динамики кристаллической решетки с помощью программы LADY, разработанной М.Смирновым и В.Казимировым [6].

#### *Анализ колебательных состояний*

Расчетные спектры нормальных колебательных состояний ланаркита и долерофанита подвергались сравнительному анализу на предмет соотнесения частот колебаний к структурным группам, входящим в состав минералов. Нормальные колебания атомов в кристаллической решетке соответствуют равновесной динамике в потенциальном поле кристалла без учета воздействия влияния силовых констант и поэтому являются колебательными модами в чистом виде. На рисунке 1 приведена сравнительная диаграмма нормальных колебательных состояний ланаркита и долерофанита, активных в инфракрасном спектре, полученных нами расчетными методами.

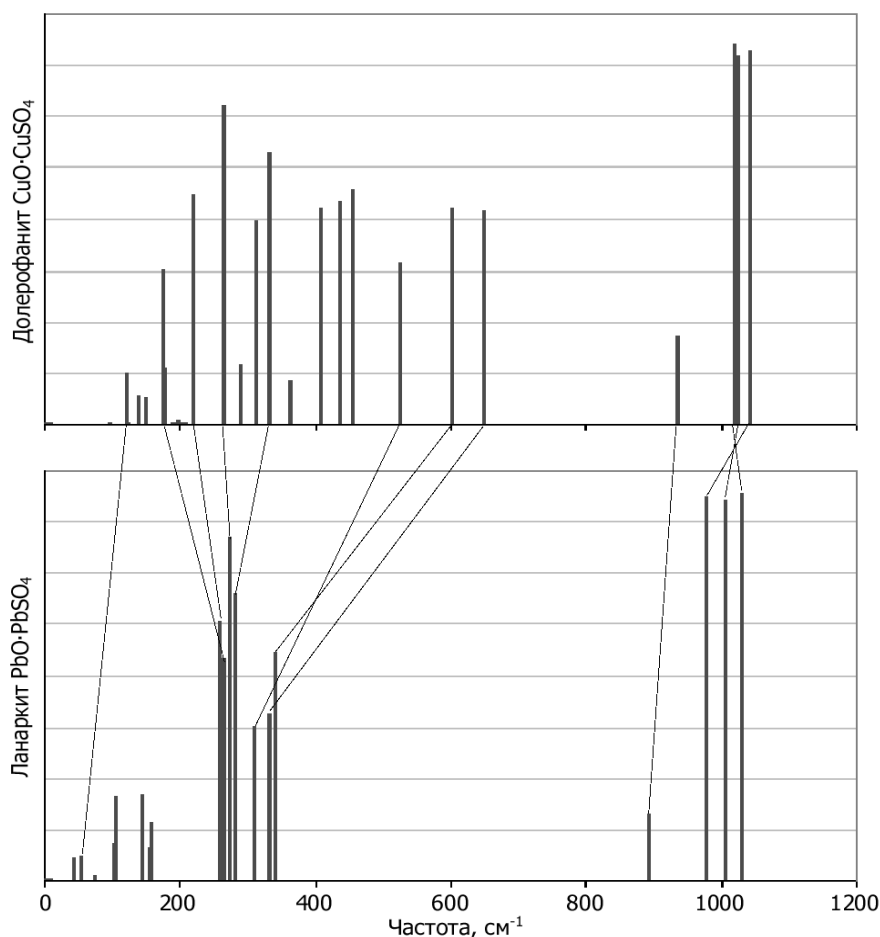


Рисунок 1 – Сравнительная диаграмма нормальных колебательных состояний ланаркита и долерофанита

Группа линий в области  $900-1050\text{ см}^{-1}$ , состоящая из одиночной линии и триплета, соответствует валентным колебаниям сульфат-иона. Для идеального случая тетраэдрической симметрии  $T_d$  колебание при  $1000\text{ см}^{-1}$  является трижды вырожденным. Расщепление линий в дублет у долерофанита и в триплет у ланаркита свидетельствует о снятии вырождения путем потери первоначальной симметрии сульфат-иона, большей у ланаркита. Следовательно, наличие в кристаллической структуре атомов свинца, обладающих большим объемом, чем атомы меди, ведет к искажению структуры соседних атомных группировок. Три линии в области  $500-650\text{ см}^{-1}$  у долерофанита и  $300-350\text{ см}^{-1}$  у ланаркита относятся к деформационным колебаниям сульфатной группы. Эти линии у ланаркита значительно сдвинуты в низкочастотную область спектра по сравнению с долерофанитом, так как наличие более тяжелых малоподвижных атомов свинца в окружении группы ведет к уменьшению частоты ее деформационных колебаний.

Оставшаяся группа из четырех линий в низкочастотной области соответствует различным скелетным колебаниям кристаллической решетки, в которых совместно принимают участие как ионы металла, так и сульфатные группы. Для случая ланаркита эти колебания характеризуются примерно одинаковой частотой, образуя единую группу в спектре. Данный факт объясняется тем, что приведенная масса атомной пары, в которую входит свинец и относительно легкий атом, будет приблизительно равной для различных

атомов, соответственно и частоты колебаний разных пар будут совпадать. В случае долерофанита, поскольку атомная масса меди гораздо меньше, различные атомные пары значительно отличаются по своей приведенной массе. В спектре это выражается в дифференциации линий скелетных колебаний по частотам в довольно широком диапазоне. Кроме того, наличие в структуре долерофанита медекислородных координационных полиэдров октаэдрической симметрии приводит к появлению в спектре новых линий в области 400-460 см<sup>-1</sup>. В спектре ланаркита соответствующие им линии отсутствуют, поскольку координационные полиэдры свинца не обладают подобной симметрией.

Таким образом, основные различия в спектрах долерофанита и ланаркита вызваны большей массой свинца по сравнению с медью, а также несимметричным окружением атома свинца вследствие большого атомного радиуса и высокого координационного числа.

Аналогичная картина наблюдается для инфракрасных спектров азурита и гидроцеруссита [7-10] (рисунок 2). Структурные формулы этих минералов схожи,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  соответственно, хотя они различаются сингониями (моноклинная и тригональная) и числом атомов в элементарной ячейке.

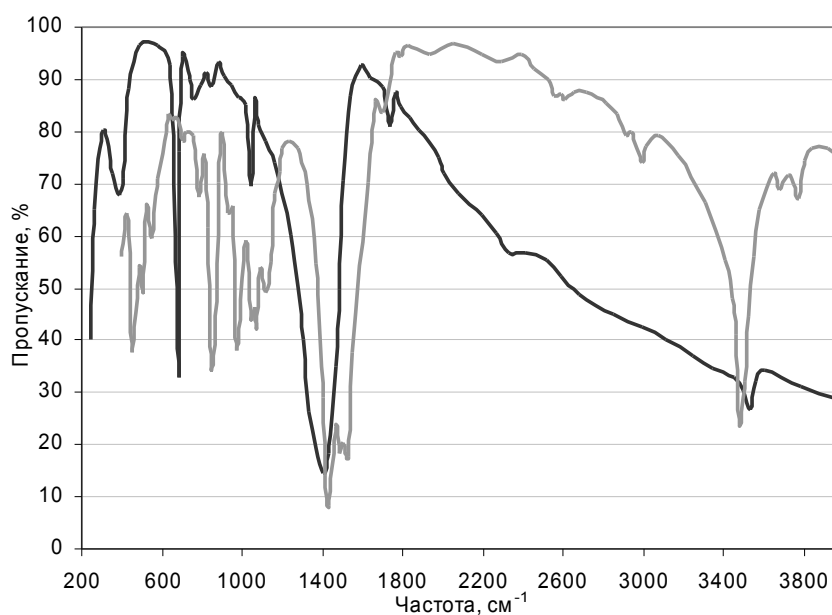


Рисунок 2 – Инфракрасные спектры азурита (—) и гидроцеруссита (---)

Валентные колебания гидроксильной группы в области 3500 см<sup>-1</sup> менее прочно подвержены влиянию соседних атомов и обычно совпадают даже у совершенно различных минералов. Карбонатный пик при 1400 см<sup>-1</sup> у азурита расщеплен в триплет, что свидетельствует о довольно сильном отклонении строения карбонат-иона от структуры равнобедренного треугольника. В то же время для гидроцеруссита наблюдается единый

пик, следовательно, карбонатная группа в его структуре сохраняет высокую симметрию. Это происходит благодаря слоистой структуре гидроцеруссита, в которой карбонат-ион свободен от напряжений.

Далее, в области 800-1100  $\text{см}^{-1}$  у азурита имеется группа скелетных колебаний, в которую входят также колебания медекислородных октаэдров. В спектре гидроцеруссита всем скелетным колебаниям соответствует сильный низкочастотный пик при 680  $\text{см}^{-1}$ . Оставшаяся группа скелетных колебаний при 400-550  $\text{см}^{-1}$  у гидроцеруссита также представлена единым пиком, в то время как у азурита входящие в него линии дифференцированы по частоте вследствие более сильного различия приведенных масс атомных пар.

#### *Анализ термодинамических свойств*

Сравнительный анализ термодинамических свойств соединений меди и свинца – природных минералов долерофанита, ланаркита, азурита и гидроцеруссита проводился с целью установления влияния ионов металла на теплоемкость соединения. Описание кристаллической структуры азурита и гидроцеруссита приведено в работах [11,12]. На рисунке 3 показаны рассчитанные в LADY температурные зависимости теплоемкости основных сульфатов меди и свинца долерофанита и ланаркита и основных карбонатов азурита и гидроцеруссита. Расчетные зависимости теплоемкости минералов меди долерофанита и азурита показали хорошее соответствие экспериментальным данным [13,14].

Как видно из приведенных графиков, температурная зависимость мольной теплоемкости соединений свинца возрастает быстрее, чем для соединений меди, что отражает соответствующий вклад атомов свинца в теплоемкость.

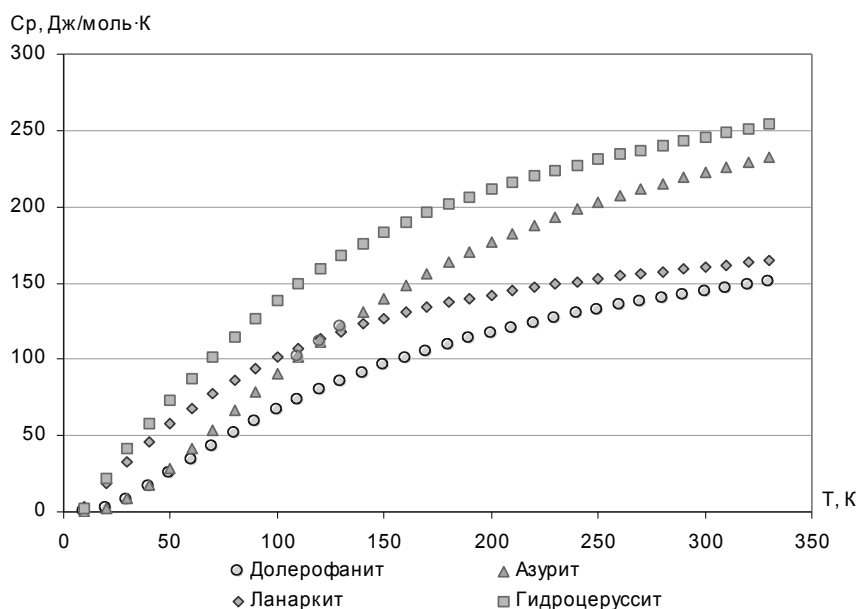


Рисунок 3 – Расчетные температурные зависимости теплоемкости основных сульфатов и карбонатов свинца и меди

Для определения величины вклада атомов свинца в теплоемкость по сравнению с медью была вычислена разность теплоемкостей ланаркита и долерофанита, а также теплоемкостей гидроцеруссита и азурита. Рассчитанные зависимости вклада свинца в теплоемкость представлены на рисунке 4.

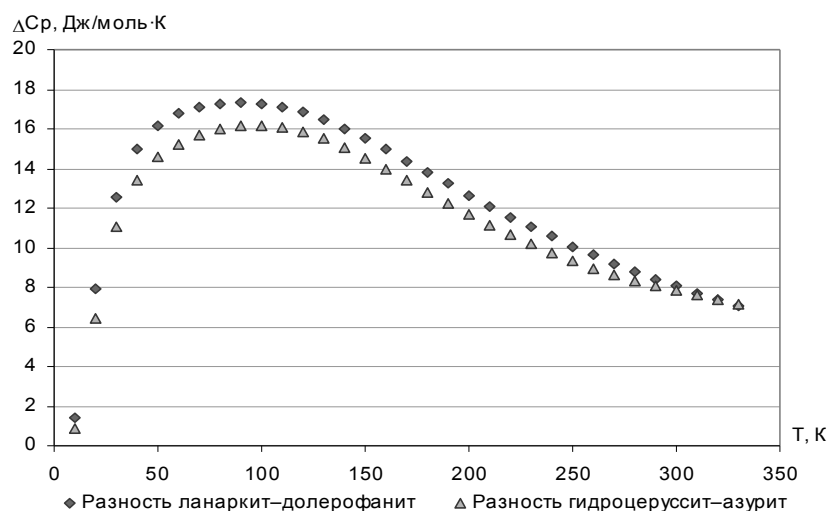


Рисунок 4 – Вклад атомов свинца в теплоемкость основных карбонатов и сульфатов по сравнению с медью

Полученные зависимости достаточно хорошо совпадают между собой, что указывает на постоянство соответствующих вкладов меди и свинца в термодинамические свойства соединений. Как видно из рисунка 4, данные зависимости имеют пик в диапазоне температур 50-150 К с максимумом при 80 К. Таким образом, вклад атомов свинца в теплоемкость от температуры описывается достаточно сложной функцией. Начальная ветвь зависимости при возрастании температуры от 0 до 50 К соответствует увеличению количества теплоты, сообщенного атомам свинца за счет их большего веса. Далее, с ростом теплового движения атомов свинца возле положений равновесия начинает возрастать решеточная составляющая теплоемкости. При этом преимущество получают более легкие атомы, и величина вклада атомов свинца в решеточную теплоемкость снижается.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Flügel-Kahler E.* Die Kristallstruktur von Dolerophanit,  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  // *Acta Crystallogr.* 1963. Vol. 16. P. 1009-1014.
- 2 *Sahl K.* Zur Kristallstruktur von Lanarkit,  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  // *Z. Kristallogr.* 1970. Vol. 132. P. 99-117.
- 3 *Nelyubina Yu.V., Antipin M.Yu., Belokoneva E.L., Lyssenko K.A.* Influence of weak coordination on electronic characteristics of the copper(II) atom: charge density analysis in the crystal of azurite // *Mendeleev Commun.* 2007. Vol. 17. P. 71-73.

4 Martinetto P., Anne M., Dooryhée E., Walter P., Tsoucaris G. Synthetic hydrocerussite  $2\text{PbCO}_3\text{-Pb(OH)}_2$ , by X-ray powder diffraction // *Acta Crystallogr.* 2002. Vol. 58C. P. i82-i84.

5 Бисенгалиева М.Р. Определение положения водородных атомов основного карбоната свинца гидроцеруссита квантово-химическими методами и моделирование его колебательных спектров // *Журн. структур. химии.* 2009. Т. 50. № 2. С. 352-356.

6 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. LADY: Software for lattice dynamics simulations. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Preprint JINR E14-2001-159. Dubna, 2001. 34 p.

7 Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976. 199 с.

8 Brooker M.H., Sunder S., Taylor P., Lopata V.J. Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates // *Can. J. Chem.* 1983. Vol. 61. P. 494-502.

9 Frost R.L., Martens W.N., Rintoul L., Mahmutagic E., Kloprogge J.T. Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K // *J. Raman Spectrosc.* 2002. Vol. 33. № 4. P. 252-259.

10 Frost R., Martens W., Kloprogge T., Ding Z. Raman spectroscopy of selected lead minerals of environmental significance // *Spectrochim. Acta.* 2003. Vol. 59A. P. 2705-2711.

11 Gattow G., Zemann J. Neubestimmung der Kristallstruktur von Azurit,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  // *Acta Crystallogr.* 1958. Vol. 11. P. 866-872.

12 Wyckoff R.W.J. Crystal Structures. New York: John Wiley & Sons, 1964. Vol. 2. P. 479.

13 Stuve J.M., Richardson D.W., King E.G. Low-temperature heat capacities and enthalpy of formation of copper oxysulfate // U.S. Bur. Min. Report. 1975. № 8045. 18 p.

14 Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bisengalieva M.R., Bekturganov N.S. Thermodynamic properties of copper carbonates – malachite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  and azurite  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  // *Phys. Chem. Miner.* 1992. Vol. 19. P. 322-333.

## REFERENCES

1 Flügel-Kahler E. *Acta Crystallogr.*, **1963**, 16, 1009-1014.

2 Sahl K. Z. *Kristallogr.*, **1970**, 132, 99-117.

3 Nelyubina Yu.V., Antipin M.Yu., Belokoneva E.L., Lyssenko K.A. *Mendeleev Commun.*, **2007**, 17, 71-73.

4. Martinetto P., Anne M., Dooryhée E., Walter P., Tsoucaris G. *Acta Crystallogr.*, **2002**, 58C, i82-i84.

- 5 Bissengaliyeva M.R. *J. Struct. Chem.*, **2009**, 50, N2, 343-347.
- 6 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. *LADY: Software for lattice dynamics simulations*, Communication of the Joint Institute for Nuclear Research: Dubna, **2001**. Preprint JINR E14-2001-159.
- 7 Boldyrev A.I. *Infrakrasnye spektry mineralov*, Nedra: Moskva, **1976** (in Russian).
- 8 Brooker M.H., Sunder S., Taylor P., Lopata V.J. *Can. J. Chem.*, **1983**, 61, 494-502.
- 9 Frost R.L., Martens W.N., Rintoul L., Mahmutagic E., Kloprogge J.T. *J. Raman Spectrosc.*, **2002**, 33, N4, 252-259.
- 10 Frost R., Martens W., Kloprogge T., Ding Z. *Spectrochim. Acta*, **2003**, 59A, 2705-2711.
- 11 Gattow G., Zemann J. *Acta Crystallogr.*, **1958**, 11, 866-872.
- 12 Wyckoff R.W.J. *Crystal Structures*, John Wiley & Sons: New York, **1964**. Vol. 2.
- 13 Stuve J.M., Richardson D.W., King E.G. *U.S. Bur. Min. Report*, **1975**, № 8045, 18 p.
- 14 Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bisengaliev M.R., Bekturganov N.S. *Phys. Chem. Miner.*, **1992**, 19, 322-333.

## Резюме

*М.Р. Бисенғалиева, Д.Б. Гоголь, Н.С. Бектурганов, Ш.Т. Таймасова*

(Жер қойнауын кешенді игеру проблемалары институты, Қарағанды  
«Парасат» ұлттық ғылыми-техникалық холдинг, Астана)

### НЕГІЗГІ СУЛЬФАТТАР ЖӘНЕ КАРБОНАТТАР ҚАТАРЫНДАҒЫ ҚОРҒАСЫН ЖӘНЕ МЫС ИОНДАРЫНЫҢ ТАБИҒИ МИНЕРАЛДАРДЫҢ ТЕРБЕЛМЕЛІ ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРЛЕРІН БАҒАЛАУ

Біртепті формулалары бар мыс пен қорғасынның табиғи минералдары: долерофанит және ланаркиттің оксисульфаттары, азурит және гидроцерусситтің негізгі карбонаттарының тербелмелі және термодинамикалық қасиеттерінің салыстырмалы



сараптамасы жүргізілді. Минералдардың тербелмелі және термодинамикалық қасиеттерінің есептемесі кристалдық тордың динамикасы теориясы негізіндегі кристалдық құрылымды есептеу LADY бағдарламасы көмегімен жүргізілді. Қарастырылып отырған қосылыстардың инфрақызыл спектрлерінің сипаттамалық ерекшеліктері және металл атомдарының үлестерімен анықталатын жылу сыйымдылықтың температуралық тәуелділіктері қарастырылған.

**Кілт сөздер:** Термодинамикалық қасиеттер, тербелмелі күйлер, мыс пен қорғасынның тотыққан минералдары.

## Summary

*M.R. Bissengaliyeva, D.B. Gogol, N.S. Bekturganov, Sh.T. Taimassova*

(Institute of problems of complex development of mineral resources, Karaganda  
National scientific-technological holding «Parasat», Astana)

### EVALUATION OF LEAD AND COPPER IONS INFLUENCE ON VIBRATIONAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NATURAL MINERALS IN THE BASIC SULPHATES AND CARBONATES ROW

The comparative analysis of vibrational and thermodynamic properties of natural copper and lead minerals with similar formulae – oxysulphates dolerophanite and lanarkite, basic sulphates azurite and hydrocerussite – was carried out. The calculation of vibrational and thermodynamic properties of the minerals have been carried out by means of the crystal structure calculation software LADY based on the lattice dynamics theory. Depended on metal atoms contributions characteristic specialities of infrared spectra and heat capacity temperature dependencies of considered compounds are discussed.

**Keywords:** Thermodynamic properties, vibrational modes, copper and lead oxidized minerals/

*Поступила 23.05.2013 г.*