

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $WO_3$ В ВОЛЬФРАМИТАХ

**И.Ю. Пашкеев, К.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, М.В. Судариков, П.А. Тарасов**  
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Обсуждается строение вольфрамитов по результатам химического анализа геологических проб российских месторождений из монографии Б.Ф. Барабанова «Минералогия вольфрамитовых месторождений Забайкалья», 1975. Другим авторитетным источником информации являются «Записки Болгарского геологического общества», 1992. По всему массиву данных установлены ранее не обсуждавшиеся факты, что в вольфрамитах отношение числа молей  $WO_3$  к сумме молей FeO и MnO есть величина постоянная и равна 1,0. Изменение состава вольфрамитов определяется отношением FeO/MnO при постоянном значении  $WO_3$ . Линейное изменение параметров кристаллической решетки вольфрамитов во всем интервале составов от  $FeWO_4$  до  $MnWO_4$  есть обоснование вывода о том, что вольфрамиты представляют собой твердые растворы изоморфного ряда  $FeWO_4 - MnWO_4$  без промежуточных фаз с общей формулой (Fe, Mn) $WO_4$ . Этот вывод подтвержден авторами статьи результатами собственных исследований алюминотермического восстановления вольфрамитов. Экспериментально установлено, что  $WO_3$  восстанавливается в вольфрамитах всегда первым, но при различной температуре в зависимости от состава раствора. Экспериментально установлено, что низкотемпературное восстановление вольфрамитов происходит при взаимодействии паров  $WO_3$  с расплавом алюминия. Термодинамическая активность  $WO_3$  в вольфрамитах определялась по методу Лэнгмюра, в котором авторы перешли от сравнения давления паров  $WO_3$  над исследуемым образцом вольфрамита и стандартным (чистым  $WO_3$ ) к сравнению масс испарившегося вольфрамита и стандарта. Это повысило надежность и точность эксперимента. Ошибка эксперимента составляет  $\pm 0,02$  %. Впервые определена активность  $WO_3$  в вольфрамите во всем интервале составов изоморфного ряда  $FeWO_4 - MnWO_4$ . При выполнении работ применялась современная экспериментальная техника: электронный микроскоп JOEL JSM-6460 LV и дериваторграф Q-1500D.

*Ключевые слова:* вольфрамиты; структура; физико-химические свойства; термодинамическая активность; алюминотермия; ферровольфрам.

Набор сведений о структуре вольфрамитов и их физико-химических свойствах незначителен и противоречив. Отсутствуют сведения о термодинамической прочности вольфрамитов, не проводились исследования взаимодействия их с алюминием в низкотемпературной области, отсутствует экспериментальное определение термодинамической активности  $WO_3$  в вольфрамитах, необходимые для расчета шихты и управления ходом алюминотермической плавки ферровольфрама из вольфрамитовых концентратов. Систематизация имеющихся сведений о строении и физико-химических свойствах вольфрамитов с дополнением новыми результатами исследований в какой-то степени могут восполнить отсутствующую информацию.

Вольфрамиты являются изоморфным рядом твердых растворов вольфрамата железа ( $FeWO_4$ ) и вольфрамата марганца ( $MnWO_4$ ) с общей формулой (Fe, Mn)[ $WO_4$ ]. В настоящее время по геологической классификации ряд вольфрамитов делится по содержанию  $FeWO_4$  на 3 минеральных вида: ферберит – 100–80 мол. %, вольфрамит – 80–20 мол. %, гюбнерит – 20–0 мол. % [1–3]. Ранее были предложены шкала М.М. Тетяева (1926) для определения железистости вольфрамитов по содержанию  $MnWO_4$  и шкала А.К. Болдырева и Э.Я. Ляски (1929) по содержанию  $FeWO_4$ . С содержанием 100–75 мол. %  $FeWO_4$  минерал относили к фербериту, 75–25 мол. % – к вольфрамиту, 25–0 мол. % – к гюбнериту [3].

Эта условная классификация была составлена для упрощения определения железистости вольфрамитов. С точки зрения физической химии, требуется более строгое определение вольфрамитов, так как оно связано с термодинамическим анализом восстановления вольфрамитов и разработкой экспериментальных методов исследования.

Линейное изменение параметров кристаллической решетки вольфрамитов в интервале составов  $FeWO_4 - MnWO_4$  указывает на непрерывность изменения состава и отсутствие каких-либо фазовых превращений во всем интервале составов [4]. Параметры кристаллической решетки вольфрамитов изменяются в интервале составов в следующих пределах, Å:  $a - 4,73-4,84$ ;  $b - 5,69-5,76$ ;  $c - 4,93-4,97$  [5]. Из анализа молярного состава образцов вольфрамитов, представительного массива данных (более 200) [3, 6] следует, что все они без исключения состоят из,  $FeWO_4$  и  $MnWO_4$ , в которых на долю примесных элементов приходится менее одного процента. Установлен также факт, ранее не обсуждавшийся, что содержание  $WO_3$  в вольфрамитах – постоянная величина, а отношение числа молей оксида вольфрама  $WO_3$  к сумме молей оксидов железа FeO и марганца MnO в вольфрамитах практически равно единице:

$$\frac{n_{WO_3}}{n_{FeO} + n_{MnO}} = 1,0. \quad (1)$$

Составы вольфрамитов отличаются лишь отношением  $n_{FeO}/n_{MnO}$ .

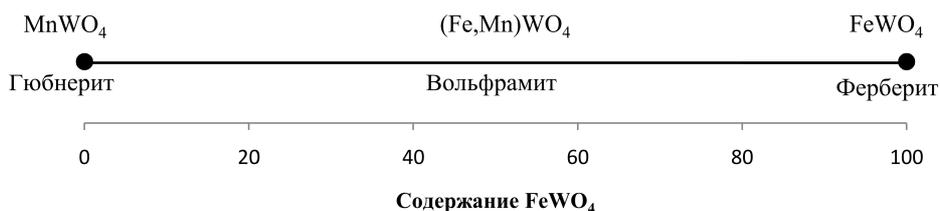


Рис. 1. Схема изоморфного ряда вольфрамитов

На рис. 1 представлена схема изменения составов изоморфного ряда  $MnWO_4 - FeWO_4$ .

Таким образом, следует считать, что вольфрамиты являются твердым раствором  $WO_3$  в мангано-вюстите переменного состава с общей формулой  $[Fe_{1-x}Mn_x]WO_4$  во всем интервале составов изоморфного ряда  $FeWO_4 - MnWO_4$ .

Структура вольфрамитов трещиноватая, отличается характерным блеском. Вольфрамиты одинакового состава, но со стекляннным блеском отличаются от матовых меньшим количеством трещин.

Затвердевший раствор, пронизывающий вольфрамит, неоднороден по составу. Структуры и точки определения элементов состава фаз приведен на рис. 2 и в табл. 1.

Состав спектров рис. 2 представлен в табл. 1. Спектр 1 – вольфрамит, 2 – оксид железа с высоким содержанием  $MgO$ , магнезиальный феррит, спектр 3 – заполнение трещин магнезиальным ферритом, 4 – аналог спектра 3.

Фазовая неоднородность вольфрамитов обусловлена, прежде всего, напряжённым режимом в процессе формирования, приводивших к трещинообразованию в кристаллах минерала и заполнению трещин геотермальным раствором. Для спектров 2–4 характерным является отсутствие  $WO_3$  в заполнителе трещин.

Вольфрамит на поверхности горного хрусталя и включения сульфида висмута представлены на рис. 3.

На неоднородность структуры вольфрамита указывает В.Ф. Барабанов в своей монографии [3, с. 190] по результатам исследований вольфрамитов из Куналейского месторождения Западного Забайкалья. Методом инфракрасной спектроскопии установлено выделение фазы  $SiO_2$ , не различимой под бинокляром. Из результатов исследований структуры минералов на современных электронных микроскопах можно констатировать, что неоднородность вольфрамита по примесным элементам обусловлена его структурой. Это дает ос-

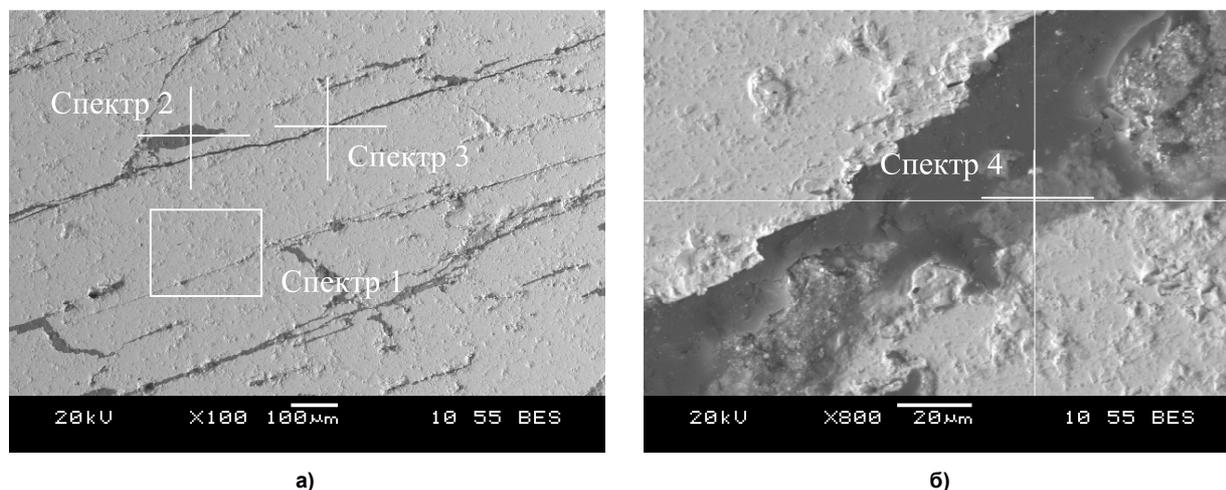


Рис. 2. Трещины в структуре вольфрамита: а – общий вид; б – структура трещины в вольфрамите

Элементный состав вольфрамита и заполнителя трещины, мас. %

Таблица 1

Спектр	Элемент, мас. %						
	O	Mg	S	Ca	Mn	Fe	W
Спектр 1	22,79		0,05	0,52	5,34	13,47	57,83
Спектр 2	44,38	8,71		1,16	1,51	44,24	
Спектр 3	43,39	9,15		1,31	2,14	44,02	
Спектр 4	41,93	8,13		1,38	3,48	45,09	

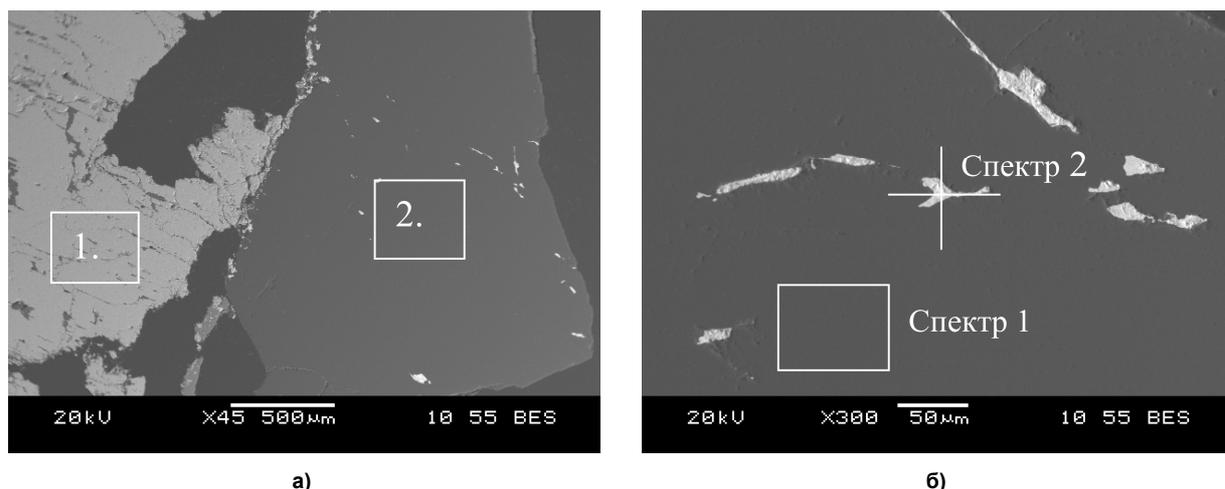


Рис. 3. Вольфрамит, сопряженный с горным хрусталем,  $\text{SiO}_2$ : а – общий вид поверхности шлифа: 1 – вольфрамит, 2 – горный хрусталь с вкраплениями сульфида висмута; б – сульфид висмута в горном хрустале: спектр 1 –  $\text{SiO}_2$ , спектр 2 –  $\text{Bi}$  – 82,19 мас. %,  $\text{S}$  – 17,81 мас. %

нование полагать, что определенные химическим и атомно-эмиссионным анализом элементы, вводимые в расчетную формулу вольфрамитов, не являются в действительности компонентами раствора  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ .

Необходимую информацию о термодинамической прочности вольфрамитов дают исследования взаимодействия их с восстановителем,  $\text{Al}$ . Протекание реакций аллюминотермического восстановления вольфрамитов исследовалось методом синхронного термического анализа на дериватографе Q-1500D.

Метод дифференциального термического анализа позволяет определить температуру начала реакций восстановления компонентов вольфрамитов, определить их последовательность, порядок реакций и тепловые эффекты, соответствующие фазовым превращениям, что не позволяет определить калориметрический метод анализа.

Для анализа концентраты отбирались по двум критериям: по содержанию в них  $\text{WO}_3$  и отношению  $\text{FeO}/\text{MnO}$ . Таким образом, исследованы богатые по  $\text{WO}_3$  концентраты, соответствующие требованиям ГОСТ 213–83, и бедные, с содержанием  $\text{WO}_3$  от 40,0 до 50,0 % в широком интервале концентраций  $\text{MnO}$  и отношения  $\text{FeO}/\text{MnO}$ . Составы двух исследованных вольфрамитов, значительно отличающихся отношением  $\text{FeO} \text{ \%}/\text{MnO} \text{ \%}$ , приведены в табл. 2.

Анализ проводился в атмосфере аргона и нагрее до  $1500^\circ\text{C}$  со скоростью  $15^\circ/\text{мин}$ . Пробы вольфрамитов для анализа готовились одинаковой массы (400 мг) и фракции менее 100 мкм.

Добавление алюминия в вольфрамит проводилось в соответствии с расчётом необходимого количества на восстановление основных оксидов, входящих в состав вольфрамитов, и 10 % – компенсации потери активного  $\text{Al}$  в оксидной плёнке на поверхности алюминия.

Результаты дифференциального термического анализа аллюминотермического восстановления вольфрамитов, составы которых приведены в табл. 2, представлены на рис. 4 и 5. На всех термограммах пики в интервале температур  $680\text{--}695^\circ\text{C}$  соответствуют плавлению алюминия.

На рис. 4 температуре  $1010^\circ\text{C}$  соответствует восстановление  $\text{W}$ , а температуре  $1265^\circ\text{C}$  – восстановление  $\text{Mn}$  из практически чистого  $\text{MnO}$ , последовавшего после восстановления  $\text{WO}_3$ .

Для расшифровки термограмм и их анализа нами дополнительно определены температуры начала аллюминотермического восстановления компонентов системы  $\text{WO}_3\text{--MnO--FeO}$ , составляющих вольфрамиты. Восстановление  $\text{W}$  из  $\text{WO}_3$  происходит при  $725^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}$  из  $\text{FeO}_{1,14}$  –  $1130^\circ\text{C}$  и  $1360^\circ\text{C}$  (два пика),  $\text{Mn}$  из  $\text{MnO}$  –  $1280^\circ\text{C}$ . Восстановление металлов из твердого раствора  $(\text{FeO}\cdot\text{MnO})$  происходит в интервале температур  $1285\text{--}1500^\circ\text{C}$ . Информация об этих исследованиях опубликована также в [7].

На рис. 5 температура  $1290^\circ\text{C}$  соответствует восстановлению  $\text{WO}_3$ , а  $1385^\circ\text{C}$  – температуре восстановления твердого раствора  $(\text{FeO}\cdot\text{MnO})$ .

В двух образцах вольфрамитов с близким по содержанию  $\text{WO}_3$  (см. рис. 4 и 5) температура восстановления  $\text{WO}_3$  алюминием отличается на  $280^\circ\text{C}$ . В низкотемпературной области присутствует только одна жидкая фаза – расплав алюминия, который вначале не имеет контакта с вольфрамитом. Восстановление начинается с взаимодействия расплава  $\text{Al}$  и  $\text{WO}_{3\text{газ}}$ :



На этой стадии восстановления в продуктах реакции присутствуют  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{W}$  без примесей  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$ . Далее протекает контактное взаимодействие расплава алюминия с вольфрамитом, в результате чего восстановились последовательно  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$ .

Таблица 2

Составы вольфрамитов для исследования взаимодействия с Al, мас.%

№ пробы	SiO <sub>2</sub>	CaO	WO <sub>3</sub>	MnO	FeO	FeO, %/MnO, %
1–6		0,41	70,73	26,85	2,01	0,07
2–9	3,88		66,13	13,02	16,97	1,30

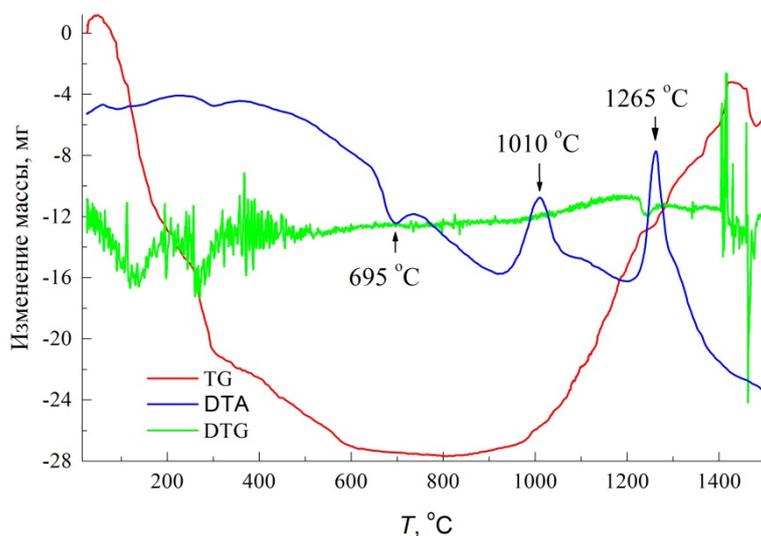


Рис. 4. Термограмма восстановления концентрата 1–6 (гюбнерит)

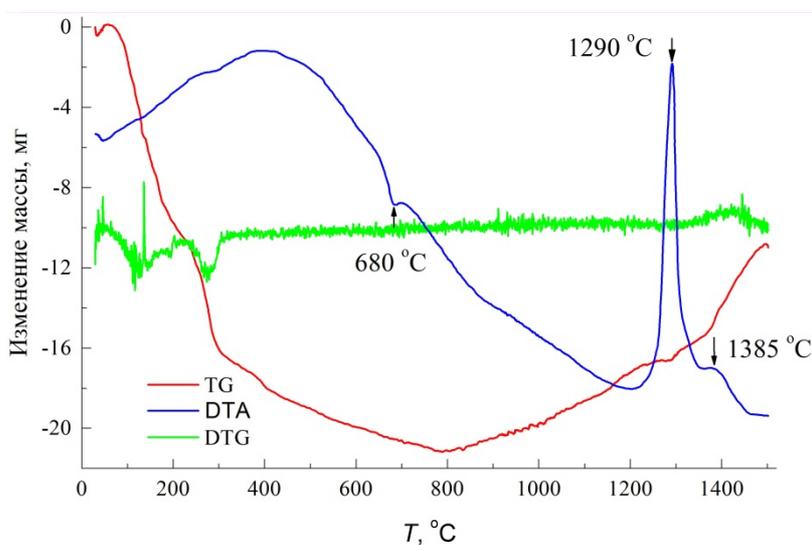


Рис. 5. Термограмма восстановления концентрата 2–9 (вольфрамит)

Доказательством такого развития реакции алюминотермического восстановления вольфрамитов служит микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) продуктов реакции (рис. 6 и 7). Рис. 6 иллюстрирует линию сканирования продуктов реакции алюминотермического восстановления вольфрамитов. На рис. 7 представлен в развернутом виде состав каждого элемента и его место в ряду восстановления. Первым восстанавливается вольфрам (интервал пика 8–15 мкм) далее Fe + W (интервал 15–21 мкм) в конце происходит восстановление Mn и остатков вольфрамитов (21–35 мкм).

Таким образом, температура восстановления  $WO_3$  в вольфрамитах зависит от их составов, начало восстановления развивается при взаимодействии  $WO_{3\text{газ}}$  с расплавом Al, также экспериментально установлено существование определенной последовательности восстановления оксидных компонентов вольфрамитов, в которой первым реагирует  $WO_3$ . Эти экспериментально установленные факты позволяют связать восстановление  $WO_3$  с его термодинамической активностью в вольфрамитах.

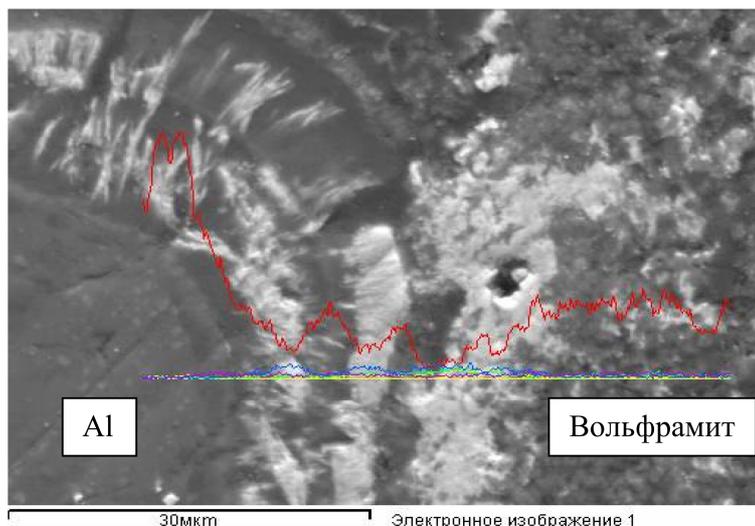


Рис. 6. Линия сканирования продуктов реакции алюминотермического восстановления вольфрамит

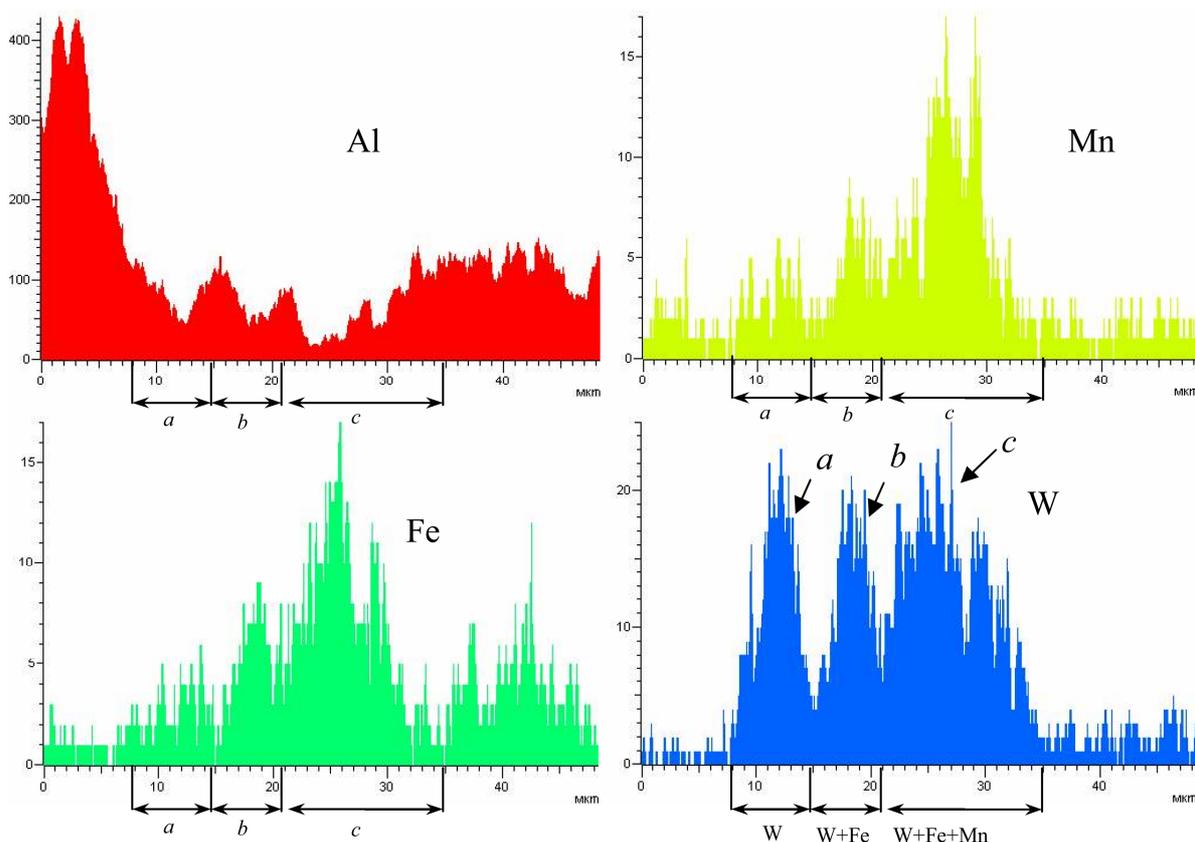


Рис. 7. Изменение содержания элементов по линии сканирования: *a* – восстановление чистого  $WO_3$ , *b* – восстановление  $WO_3$  и  $FeO$ , *c* – восстановление  $MnO$  и остатков  $WO_3$  и  $FeO$

Под активностью компонента в жидком или твёрдом растворе понимают отношение парциального давления компонента в насыщенном паре над раствором, к аналогичной величине для компонента в стандартном состоянии:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{ст}}, \quad (3)$$

где  $a_i$  – активность  $i$ -го компонента в растворе;  $P_i$  – давление насыщенного пара  $i$ -го компонента над раствором;  $P_i^{ст}$  – давление насыщенного пара этого компонента в стандартном состоянии.

В данной работе использовался измененный метод Лэнгмюра, в котором вместо измерения давления пара над поверхностью раствора опреде-

ляется масса  $WO_3$ , испарившегося с поверхности твердого раствора.

Давление пара  $WO_3$  с количеством испарившегося с поверхности твердого вольфрамита  $WO_3$  связано следующим образом [8]:

$$m = \alpha P \sqrt{\frac{M}{2RT\pi}}, \quad (4)$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $M$  – молекулярная масса  $WO_3$ ;  $P$  – давление пара  $WO_3$ ;  $T$  – температура;  $\alpha$  – коэффициент Лэнгмюра.

Из (4) получаем значение давления пара  $WO_3$ :

$$P_{WO_3} = \frac{m}{\alpha \sqrt{\frac{M}{2RT\pi}}}. \quad (5)$$

Подставив его в уравнение (3), и минуя вычисление  $P_{WO_3}^{ст}$  и  $P_{WO_3}$  вольфрамита, получим уравнение для определения активности по массе испарившегося  $WO_3$  с поверхности вольфрамита и стандартного образца:

Вольфрамит  $(Fe, Mn)WO_4$  является твердым раствором по определению, и, принимая за стандарт чистый  $WO_3$ , уравнение (3) для вычисления активности  $WO_3$  запишется следующим образом:

$$a_{WO_3} = \frac{m_{WO_3 \text{ вольфрамита}}}{m_{WO_3}^{ст}}, \quad (6)$$

где  $m_{WO_3 \text{ вольфрамита}}$  – масса испарившегося  $WO_3$  из вольфрамита,  $m_{WO_3}^{ст}$  – масса испарившегося  $WO_3$  из стандарта.

При выполнении эксперимента необходимо фиксировать изменение массы образца вольфрамита  $\Delta m_{\text{вольфрамита}}$  и стандарта  $\Delta m_{\text{стандарта}}$  при постоянной температуре за один и тот же промежуток времени.

Для эксперимента приготавливалось 2 пробы для каждого анализа. Одна проба – навеска концентрата, другая – навеска стандарта. Все образцы имели одинаковую массу (1 г) и одинаковую фракцию (100 мкм). Анализ проводился на дериватографе Q-1500D в атмосфере аргона. Чтобы гарантированно исключить окисление образцов на подину печи дериватографа, дополнительно устанавливалось два тигля с геттерами кислорода. Нагрев производился до температуры 1000 °С, с постоянной скоростью 15 °/мин и дальнейшей выдержкой образца при этой температуре для фиксации убыли массы за одинаковый промежуток времени во всех опытах. Выбор температуры 1000 °С был обусловлен отсутствием других фазовых превращений в образце, кроме испарения. Точность эксперимента составляет  $\pm 0,02$  %.

Для исследований были выбраны образцы с высоким содержанием  $WO_3$  и различным отношением  $(FeO/MnO)$ . Составы вольфрамитов, температуры начала восстановления и активности приведены в табл. 3.

Зависимость активности  $WO_3$  от содержания FeO и MnO в вольфрамите показана на рис. 8 и 9.

Предельное содержание FeO в вольфрамите по эквимолярному соотношению составляет 23,7 мас. %. Активность  $WO_3$  имеет минимум при содержании FeO = 11,1 мас. %.

Таблица 3

Составы, мас. %, температуры начала восстановления и активности вольфрамитов

№ конц.	$WO_3$ , мас. %	MnO, мас. %	FeO, мас. %	FeO/MnO	Активность	$T_{н.в.}$ , °С
9	66,13	13,02	16,97	1,30	0,35	1290
2	60,83	21,87	5,67	0,26	0,5	1100
5/a	71,00	10,91	15,85	1,45	0,58	1115
5/b	69,85	10,58	19,05	1,80	0,63	1075
3	63,54	9,76	17,60	1,80	0,73	1253
5	62,41	10,65	17,15	1,61	0,87	1250
6	70,73	26,85	2,01	0,07	0,98	1010
12	70,42	16,72	12,86	0,77	0,41	1100

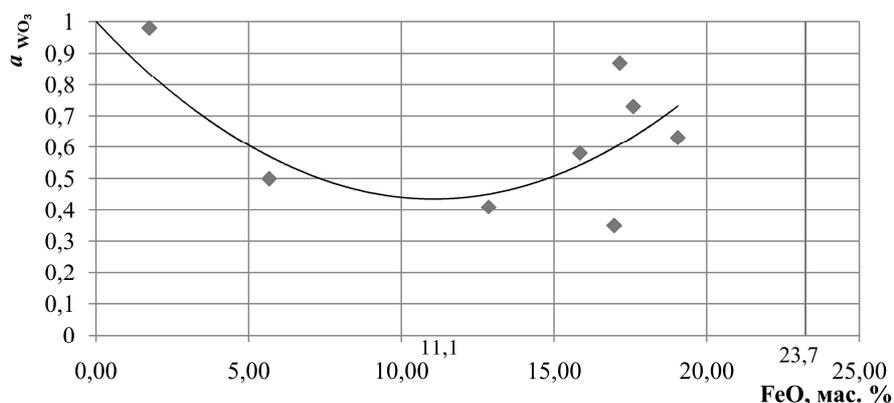


Рис. 8. Зависимость активности  $WO_3$  от содержания FeO в вольфрамите

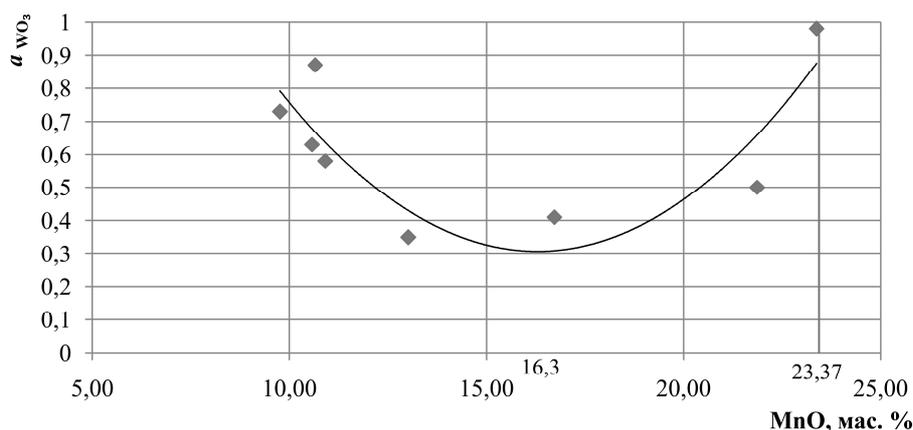


Рис. 9. Зависимость активности  $\text{WO}_3$  от содержания  $\text{MnO}$  в вольфрамите

Предельное содержание  $\text{MnO}$  в вольфрамите по эквимолярному соотношению составляет 23,37 мас. %. Активность  $\text{WO}_3$  имеет минимальное значение при содержании  $\text{MnO} = 16,3$  мас. %.

### Выводы

1. Вольфрамиты являются твёрдыми растворами изоморфного ряда  $\text{FeWO}_4\text{--MnWO}_4$  с общей формулой  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ .

2. Примеси в вольфрамитовых концентратах попадают из вмещающей породы и содержащего прожилков в структуре вольфрамита.

3. Низкотемпературное восстановление вольфрама происходит при взаимодействии газообразной фазы  $\text{WO}_3$  на поверхности жидкого алюминия.

4. Экспериментально установлена последовательность восстановления оксидов в вольфрамитах  $\text{WO}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{MnO}$ .

5. Впервые определена термодинамическая активность  $\text{WO}_3$  в вольфрамитах в зависимости от содержания в них  $\text{FeO}$  и  $\text{MnO}$ .

### Литература

1. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии / А.Г. Бетехтин. – М.: Госгеолтехиздат, 1956. – 558 с.; М.: Изд-во «КДУ», 2007. – 721 с.

2. Годовиков, А.А. Минералогия / А.А. Годовиков. – М.: Недра, 1983. – 647 с.

3. Барабанов, В.Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Забайкалья / В.Ф. Барабанов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. – Т. 2. – 360 с.

4. Вест, А. Химия твёрдого тела. Теория и приложение: в 2 ч.: пер. с англ. / А. Вест. – М.: Мир, 1988 – Ч. 1. – 558 с.

5. Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Вып. 2. Фазовые равновесия, важные для технического минералообразования. – М.: Наука, 1974 – 490 с.

6. Тарасов, М.П. Вольфрамит рудопроявления при с. Полски градец / М.П. Тарасов, Р.З. Илиев // Списание на Българското геологическо дружество. – 1992. – Т. 53. – № 1. – С. 11–18.

7. Исследование алюмотермического восстановления вольфрамитовых концентратов / К.Ю. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 2. – С. 13–19.

8. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / Л.А. Арсентьев, В.В. Яковлев, М.Г. Крашенинников и др. – М.: Металлургия, 1988. – 511 с.

**Пашкеев Игорь Юльевич**, канд. техн. наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; pashkeevii@susu.ac.ru.

**Пашкеев Кирилл Юльевич**, аспирант кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; kjpashkeev@gmail.com.

**Михайлов Геннадий Георгиевич**, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mikhailovgg@susu.ac.ru.

**Судариков Михаил Викторович**, канд. хим. наук, доцент, ведущий инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; sudarikovmv@susu.ac.ru.

**Тарасов Павел Андреевич**, студент физико-металлургического факультета, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; pou112323@gmail.com.

Поступила в редакцию 2 июля 2015 г.

## THERMODYNAMIC ACTIVITY OF $WO_3$ IN WOLFRAMITE

I.Yu. Pashkeev, pashkeevii@susu.ac.ru,  
K.Yu. Pashkeev, kjpashkeev@gmail.com,  
G.G. Mikhailov, mikhailovgg@susu.ac.ru,  
M.V. Sudarikov, sudarikovmv@susu.ac.ru,  
P.A. Tarasov, pou12323@gmail.com

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The article discusses the structure of wolframite revealed by chemical analysis of the geological samples from Russian occurrences described in B.F. Barabanov's monograph "Mineralogy of wolframite occurrences of Transbaikalia", 1975. The other source is "Review of the Bulgarian Geological Society", 1992. After the literature analyses the new facts were established, in particular, that the ratio of moles of  $WO_3$  in wolframites to the sum of moles of FeO and MnO is constant and equal to 1.0. Moreover, the changes in the composition of wolframite are determined by the ratio of FeO/MnO at a constant value of  $WO_3$ . Linear variation of crystal lattice parameters of wolframite at the entire range of compositions from  $FeWO_4$  to  $MnWO_4$  proves the assumption that wolframites are solid solutions of the isomorphous range  $FeWO_4$ – $MnWO_4$  without intermediate phases of the general formula  $(Fe, Mn)WO_4$ . This conclusion is confirmed by the results of the research made on aluminothermic reduction of wolframite. It was experimentally proved that  $WO_3$  always reduces first from wolframites but at a different temperature depending on the composition of the solid solution. Low-temperature aluminothermic reduction of wolframite occurs when the  $WO_3$  vapor interacts with the molten aluminum. The thermodynamic activity of  $WO_3$  in wolframites was determined by the Langmuir method, when the authors compared not the  $WO_3$  vapor pressure of the test sample of wolframite and standard (pure  $WO_3$ ) but the mass of evaporated wolframite and standard. This increased the reliability and accuracy of the experiment. Experimental error is  $\pm 0.02\%$ . The novelty of the research is that it was for the first time that the activity of  $WO_3$  in wolframite was determined in the whole range of the isomorphous composition  $FeWO_4$ – $MnWO_4$ . Electron microscope JEOL JSM-6460 LV and derivatograph Q-1500D were used to provide high accuracy of the experimental results.

*Keywords:* wolframite structure; physical and chemical properties; thermodynamic activity; aluminothermy; ferrotungsten.

### References

1. Betekhtin A.G. *Kurs mineralogii* [The Course of Mineralogy]. Moscow, Gosgeoltekhizdat Publ., 1956. 558 p.; Moscow, KDU Publ., 2007. 721 p.
2. Godovikov A.A. *Mineralogiya* [Mineralogy]. Moscow, Nedra Publ., 1983. 647 p.
3. Barabanov V.F. *Mineralogiya vol'framitovykh mestorozhdeniy Zabaykal'ya. Tom 2* [Mineralogy of Wolframite Occurrences of Transbaikalia. Vol. 2]. Leningrad, LGU Publ., 1975. 360 p.
4. West A.R. *Solid State Chemistry and Its Applications*. John Wiley and Sons, 1985. DOI: 10.1002/crat.2170210140
5. *Mineraly. Spravochnik. Diagrammy fazovykh ravnovesiy. Vypusk 2*. [Minerals. Directory. Phase Equilibrium Diagrams. Vol 2]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 490 p.
6. Tarasov M.P., Iliev R.Z. [Wolframite from an Occurrence at the Village of Polski Gradetz]. *Review of the Bulgarian Geological Society*, 1992, vol. 53, no. 1, pp. 11–18. (in Russ.)
7. K.Yu. Pashkeev, I.Yu. Pashkeev, G.G. Mikhailov, M.V. Sudarikov, P.A. Tarasov [Research of Aluminothermic Reduction of Wolframite Concentrates]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 13–19. (in Russ.)
8. Arsent'ev L.A., Yakovlev V.V., Krashennnikov M.G., Proshin L.A., Filippov E.S. *Fiziko-khimicheskie metody issledovaniya metallurgicheskikh protsessov* [Physicochemical Research Methods of Metallurgical Processes]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1988. 511 p.

Received 2 July 2015

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Термодинамическая активность  $WO_3$  в вольфрамитах / И.Ю. Пашкеев, К.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 22–29. DOI: 10.14529/met150403

### FOR CITATION

Pashkeev I.Yu., Pashkeev K.Yu., Mikhailov G.G., Sudarikov M.V., Tarasov P.A. Thermodynamic Activity of  $WO_3$  in Wolframite. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 22–29. (in Russ.) DOI: 10.14529/met150403