

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.73

### СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СОРБЦИИ ЖИРНОКИСЛОТНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ НА МИНЕРАЛАХ АПАТИТ-ШТАФФЕЛИТОВЫХ РУД

**В. А. Чантурия<sup>1</sup>, Ю. Е. Брыляков<sup>2</sup>, Е. В. Копорулина<sup>1</sup>,  
М. В. Рязанцева<sup>1</sup>, И. Ж. Бунин<sup>1</sup>, И. А. Хабарова<sup>1</sup>, А. Н. Краснов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем комплексного освоения недр РАН, E-mail: bunin\_i@mail.ru,  
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ООО “ЕвроХим – НИЦ”,  
ул. Ферсмана, 24, 184209, г. Апатиты, Россия*

Методами оптической, лазерной сканирующей конфокальной, аналитической электронной и атомно-силовой микроскопии изучены особенности морфологии и распределения микро- и нанообразований на поверхности минералов апатит-штаффелитовой руды (апатита, штаффелита и кальцита), обусловленных сорбцией жирнокислотных собирателей. Методом ИК-фурье-спектроскопии установлено, что жирнокислотные собиратели сорбируются на поверхности кальцита, апатита и штаффелита в смешанной ионно-молекулярной форме; для кальцита предпочтительна ионная форма закрепления реагента.

*Минералы апатит-штаффелитовых руд, апатит, штаффелит, кальцит, флотационные реагенты, поверхность, сорбция, аналитическая электронная микроскопия, микроскопия высокого разрешения, инфракрасная спектроскопия*

Апатит-штаффелитовые руды (АШР) месторождения Ковдорское (Мурманская область) характеризуются разнообразием вещественного, минерального, химического состава, текстурно-структурных разновидностей, переменной соотношения содержания минеральных компонентов и неоднородностью механических, физико-химических и технологических свойств основных минералов [1, 2]. В составе руд выделяются гипергенные и остаточные реликтовые минералы. Основными гипергенными минералами являются франколит, гидрослюды и гидроокислы железа; остаточные минералы в основном представлены апатитом и магнетитом [1–3]. В зависимости от состава вмещающих пород в качестве реликтовых минералов могут встречаться также полевые шпаты, пироксены, нефелин, форстерит, амфиболы, карбонаты и др.

Характерная особенность апатит-штаффелитовых руд — наличие двух главных фосфатных минералов — апатита и штаффелита (франколита) [1–3]. *Apatit* соответствует фторгидроксилapatиту с формулой  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$ . По составу минерал аналогичен апатиту других

---

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ РФ “Научная школа акад. В. А. Чантурия” НШ-748.2014.5 и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-00007-а).

месторождений Ковдорского массива — апатит-магнетитового и апатитоносных карбонатитов. Наиболее распространены зернистые выделения размером 0.01 – 1.5 мм, часто встречаются обломки зерен. Иногда апатит слагает почти мономинеральные гнезда и участки размером до 4 см. Зерна апатита почти всегда трещиноваты и корродированы, особенно интенсивно в случаях развития вокруг них франколита. По результатам химического анализа апатит содержит  $P_2O_5$  (41–42%), F (1.1–1.8%). *Штаффелит* (франколит) — фторкарбонатапатит имеет общую формулу  $Ca_{10}(PO_4)_{6-n}(CO_3OH)_nF_2$ , где  $n$  — число атомов фосфора, замещенных углеродом,  $CO_2$  и  $H_2O$  находятся в переменных количествах. Франколит, наряду с апатитом, является в данных рудах главным фосфатным минералом. В химическом составе франколита по сравнению с апатитом отмечается повышенное содержание F (2–3%) и  $CO_2$  (3–3.5%) и пониженное —  $P_2O_5$  (в среднем 38–39%). Также характерна более низкая плотность минерала (3.0–3.15 г/см<sup>3</sup>) по сравнению с апатитом (3.18–3.20 г/см<sup>3</sup>).

Известно, что основные минералы апатит-штаффелитовых руд характеризуются высокой природной гидрофобностью, адсорбционной активностью поверхности по отношению к флотационным реагентам (анионным собирателям), близкими физико-химическими и флотационными свойствами [3, 4]. Близость структурных и кристаллохимических свойств апатита и кальцита снижает селективность процесса флотационного разделения минералов. Кроме того, склонность фосфатных минералов (особенно штаффелита) к ошламование обуславливает потери  $P_2O_5$  до 29% [5]. В практике обогащения данного типа руд в качестве собирателей используют омыленные жирные кислоты талового масла, которые обладают недостаточной селективностью [4, 6].

В последние годы в связи с развитием нанотехнологий и наноминералогии [7, 8], разработкой новых перспективных методов анализа структуры и свойств геоматериалов на различных структурных уровнях (макро-, мезо-, микро- и наноуровнях), внедрением в практику минералогических исследований современного аналитического оборудования и приборов (сканирующих конфокальных лазерных, электронных и атомно-силовых микроскопов) появилась возможность реализации методов прямой визуализации и контроля особенностей процесса и продуктов сорбции флотационных реагентов на поверхности природных минералов [9–11].

В пионерных исследованиях И. Н. Плаксина и его сотрудников [12–17] методом следовой автордиографии изучен характер распределения радиоактивного ксантогената одновременно как по поверхности отдельных минеральных частиц, так и между различными частицами флотационной пульпы. В результате установлен неоднородный характер распределения (мозаично-агрегированное распределение) ксантогената на поверхности сульфидных минералов и показано, что молекулы реагента занимают лишь небольшую часть общей площади минеральной поверхности. Отметим, что до настоящего времени изучение сорбции жирнокислотных собирателей осуществляется главным образом косвенным методом по остаточной концентрации реагента в жидкой фазе, а соотношение и качественное определение ионной и молекулярной форм реагента — методами ИК-спектроскопии на продуктах крупностью < 5 мкм [18, 28].

В настоящей работе впервые предпринята попытка комплексного исследования методами микроскопии высокого разрешения и инфракрасной фурье-спектроскопии структуры и механизма образования микро- и нанофаз на поверхности апатита, штаффелита и кальцита в процессе сорбции жирнокислотных собирателей, что в перспективе будет способствовать решению задачи повышения извлечения ценных компонентов и увеличению технико-экономических показателей обогащения апатит-штаффелитовых руд.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на технологических минеральных пробах и штучных образцах апатит-штаффелитовых руд месторождения Ковдорское (таблица). Изучение морфологии поверхностных микро- и нанообразований, особенностей их распределения по минеральной поверхности и форм сорбции флотационных реагентов, применяемых при флотации АШР (жидкое стекло (ЖС), омыленные жирные кислоты таллового масла (ОЖКТМ)), проводилось на полированных шлифах и аншлифах. Выбор данного типа образцов обуславливался комплексностью оригинального методического подхода к изучению структуры и свойств поверхности минералов, позволяющего без дополнительной промежуточной обработки проводить параллельные исследования на микроскопах с различным уровнем разрешения от микро- до наноструктурного уровня. Для изготовления аншлифов выбирались области штучков, содержащие значительные количества апатита, штаффелита, кальцита и ряда акцессорных минералов (рис. 1).

ТАБЛИЦА. Минералогический анализ пробы апатит-штаффелитовой руды, %

Фракция, мм	Апатит	Штаффелит	Сростки апатита и штаффелита	Сростки апатита, штаффелита, вермикулита	Сростки с другими минералами		Карбонат	Вермикулит	Сульфиды	Магнетит	Силикаты, кварц, окислы железа
					апатита	штаффелита					
-2 + 1	2.6	19.5	8.0	16.2	2.1	12.3	0.5	16.2	0.3	5.9	16.4
-1 + 0.5	1.2	16.2	8.3	10.4	2.0	6.4	1.3	36.2	0.0	6.1	11.9
-0.5 + 0.16	6.0	12.9	5.9	16.8	3.1	3.9	0.5	29.3	0.0	2.8	18.8
-0.16 + 0.071	9.0	14.8	6.5	16.4	2.6	4.0	0.9	22.0	0.0	4.9	18.9

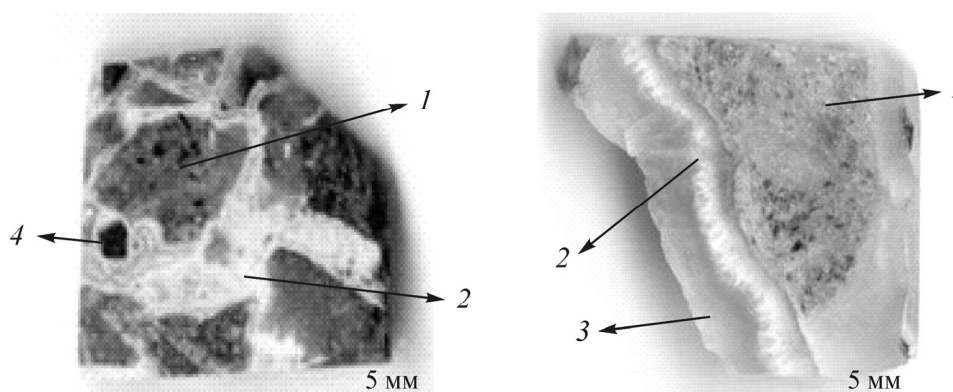


Рис. 1. Характерный вид аншлифов штучных образцов апатит-штаффелитовой руды: 1 — зона срастания апатита и вермикулита; 2 — радиально-лучистые агрегаты штаффелита; 3 — скрытокристаллический штаффелит; 4 — магнетит

**Микроскопия высокого разрешения.** Морфологию и закономерности формирования новообразований на поверхности минералов АШР в процессе сорбции флотационных реагентов изучали методами конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (ЛСКМ, лазерный сканирующий конфокальный (софокусный) микроскоп VK-9700, Keyence), аналитической электронной микроскопии (РЭМ-РСМА, растровые электронные микроскопы LEO 1420VP с энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy и Jeol 6610LV) и сканирующей зондовой (атомно-силовой) микроскопии (СЗМ-АСМ, микроскоп ИНТЕГРА Прима, НТ-МДТ).

Каждый из перечисленных методов имеет определенные преимущества и ограничения с точки зрения возможности изучения низкоразмерных и тонкопленочных объектов. Так, использование аналитических электронно-микроскопических энергодисперсионных методов для изу-

чения поверхностных явлений сопряжено с рядом методических сложностей при разделении сигналов, поступающих от поверхностных образований (особенно органических, с низкими средними атомными номерами) и объема массивной подложки. Это обстоятельство позволяет с уверенностью характеризовать данным методом лишь отдельные области минералов, содержащие участки покрытия реагентом значительной толщины и отвечающие, главным образом, процессам ограниченной диффузии агрегации молекул реагентов (физической сорбции). Поэтому основным диагностическим признаком фрагментов реагентов на поверхности минералов, выявляемым с помощью аналитической электронной микроскопии, является контраст на изображении в отраженных и/или вторичных электронах [19].

Лазерная сканирующая конфокальная микроскопия, как специальный вид оптической микроскопии, более информативна с точки зрения получения изображений и характеристик различных тонкопленочных объектов и капель на поверхности массивных подложек. Термин “конфокальная” означает “софокусная” — в плоскости, оптически сопряженной с фокальной плоскостью объектива, находится конфокальная диафрагма. Это позволяет регистрировать сигнал лишь от тонкого слоя [20]. Микроскоп Keyence VK-9700 — цветной 3D лазерный сканирующий микроскоп с разрешением по оси  $z$  до 1 нм совмещает удобство оптического микроскопа с функциями анализа данных растрового электронного микроскопа и точность лазерного профилометра.

Максимальной разрешающей способностью (как латеральной, так и по  $z$ ) обладает атомно-силовая микроскопия, которая основывается на силовом взаимодействии между зондом и исследуемой поверхностью [21].

Для корректного описания и интерпретации результатов микроскопических исследований структурно-химических изменений поверхности минералов и исключения артефактов поверхность ашлифов в исходном состоянии (до обработки растворами реагентов) предварительно изучали методами РЭМ-РСМА, ЛСКМ и АСМ на всех масштабных уровнях наблюдений. Затем ашлифы поочередно помещали в химический стакан, добавляли 4 мл  $H_2O$  дистиллированной и проводили перемешивание (агитацию) с раствором. Количество собирателя и время контакта минерала с раствором реагента подбирали исходя из параметров флотации минералов АШР: кальцинированная сода 25 мг/л — 3 мин, жидкое стекло 25 мг/л — 3 мин, неонол+берол 100 мг/л (1 : 1) — 1 мин, ОЖКТМ 100 мг/л — 3 мин. После агитации с реагентами ашлифы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Первоначальную оценку однородности распределения реагентов на поверхности минералов и локализацию участков их преимущественной концентрации осуществляли по данным ЛСКМ и РЭМ. Для работы с непроводящими геоматериалами, заряжающимися в результате взаимодействия электронного пучка (зонда, первичных электронов) с поверхностью минералов-диэлектриков АШР, использовали низковакуумный режим съемки РЭМ (30 Па) и пониженные ускоряющие напряжения (5–15 кВ), позволяющие проводить исследования без напыления специального электропроводящего покрытия.

Более детальное изучение особенностей морфологии и распределения продуктов адсорбции реагентов на поверхности минералов проводили методом АСМ в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре с использованием зондов (кантилеверов) малой жесткости Т-образной конфигурации со смещенной иглой на балке (TL02) с алюминиевым отражающим покрытием, резонансной частотой  $\sim 60$  кГц и константой жесткости  $\sim 3$  Н/м; радиус закругления иглы составлял 10 нм. Для получения дополнительной информации в ряде случаев одновременно с АСМ-изображениями топографии поверхности фиксировали изображения ее фазового контраста, обусловленного изменением фазы колебаний кантилевера ( $\Delta\theta$ ) при контакте иглы с различными по механическим свойствам участками поверхности. Шаг сканирования оп-

ределяли выбором линейных размеров области сканирования и числом шагов (256×256) [22]. На каждом аншлифе выделяли несколько характерных участков (обычно 2–3), на которых выполняли серию последовательных сканирований с уменьшением масштаба области сканирования — размера скана от 10–20 до 1–2 мкм.

Обработку и анализ АСМ-изображений проводили с использованием программного обеспечения NOVA, ImageAnalysis 2.0 (НТ-МДТ, Россия), свободно распространяемой программы Gwyddion (Stable version 2.36) и коммерческой программы SPIP 6.0.14 (Trial version, Image metrology A/S). Достоверность полученных результатов обеспечивалась предварительным отбором изображений, наиболее полно отражающих особенности морфологии исходной поверхности минералов и распределения продуктов адсорбции реагентов на различных участках аншлифов и поверхности всего образца в целом. Руководствуясь этими критериями, для анализа были отобраны 40 изображений поверхности аншлифов апатита, штаффелита и кальцита до и после их контакта с реагентами.

Оценку неоднородности распределения реагентов на поверхности минералов выполняли на основе предварительной обработки анализируемых изображений с помощью известных методов сегментации (бинаризации) изображений (методов с использованием гистограммы, выделения краев и водораздела) [23]. Для построения распределений “частиц” (распознанных объектов, отвечающих новообразованиям (следам) реагентов на минеральной поверхности) по размерам применяли пороговый метод [24, 25], в котором для трехмерного анализируемого АСМ-изображения роль третьего измерения играет топографическая высота и пороговое значение выбирается на оси  $z$ . Любой объект, высота которого больше порогового значения, идентифицировалась как отдельная “частица”; значение порога определяли как наименьшее значение координаты  $z$  для каждого участка поверхности и варьировали в зависимости от высоты и числа объектов на рассматриваемом изображении (рис. 2).

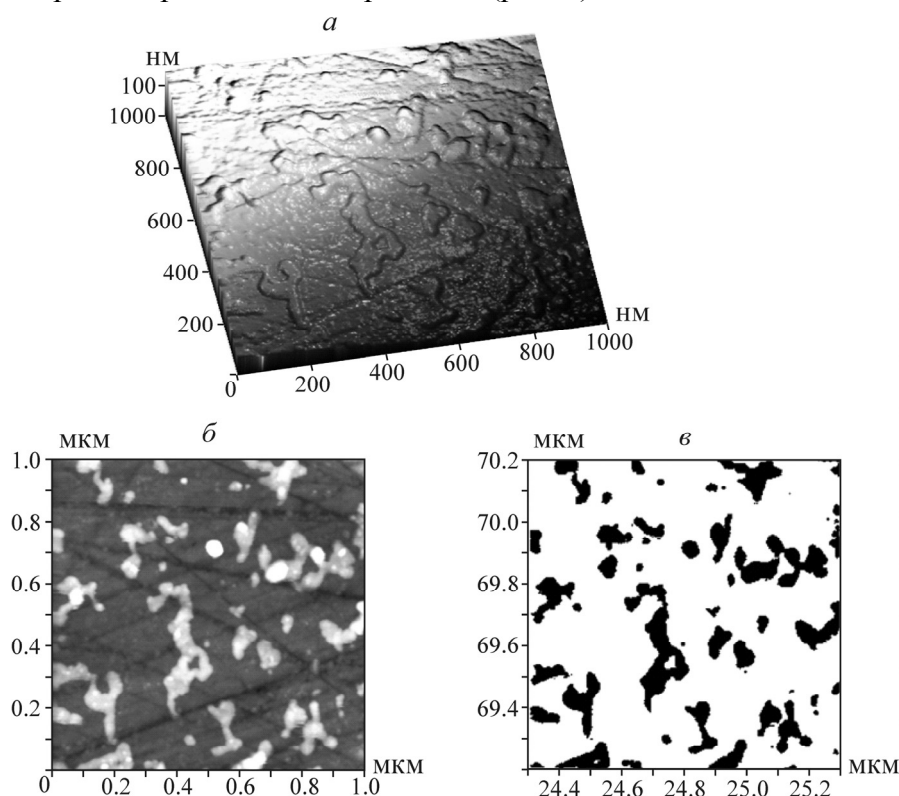


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности штаффелита после обработки раствором реагентов: 3D- (а), 2D- (б) изображения и результат сегментации 2D-изображения (в). Размер сканов 1×1 мкм

**ИК-фурье-спектроскопия.** Механизм взаимодействия реагентов с поверхностью минералов (форму сорбции реагентов) [26, 27] изучали методом ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения. ИК-спектры минеральных проб и жидких реагентов регистрировали в диапазоне изменения волновых чисел  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  на спектрометре IRAffinity-1 фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отражения DRS-8000, число сканов 200. Обработка ИК-спектров проводилась с использованием программного обеспечения IR Solution (Shimadzu).

Основная трудность при идентификации сорбции жирнокислотных собирателей (ЖКТМ) на поверхности минералов, активно поглощающих инфракрасное излучение в тех же спектральных интервалах, что и сами жирные кислоты, заключается в перекрывании сигналов, исходящих от углеводородного скелета и функциональных групп ЖКТМ, с полосами поглощения самого минерала (рис. 3). Это делает невозможной идентификацию сорбции реагента при записи спектра относительно общепринятого стандарта (галогенида щелочного металла). Известно, что проблема наложения полос собирателя и минерала может быть устранена снятием сравнительных ИК-спектров [28]. В настоящей работе для получения данных о закреплении флотационных реагентов на поверхности минералов регистрировали ИК-спектры сравнения (дифференциальные спектры). По методике регистрации дифференциальных ИК-спектров спектральная кривая обработанного реагентом минерала снималась относительно необработанного (чистого) минерального порошка той же крупности ( $< 4 \text{ мкм}$ ), смешанного с бромидом калия в том же соотношении, что и исследуемый образец. Такой подход позволяет исключить полосы поглощения, относящиеся к колебаниям кристаллической решетки минерала. При этом подготовка образцов состояла в растирании минеральных частиц со спектрально чистым бромидом калия (5 : 1) в чаше лабораторной мельницы-ступки Pulverisette 2 (Fritsch) в течение 5 мин.

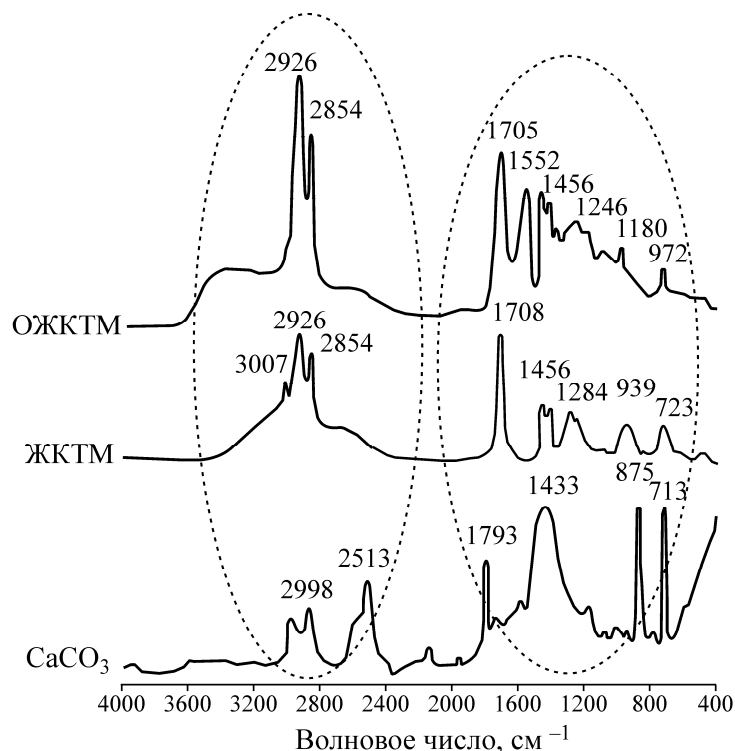


Рис. 3. ИК-спектры кальцита, ЖКТМ и ОЖКТМ

Спектральные кривые жидкостей получены при толщине слоя  $0.05 \text{ мм}$  между двумя пластинами из бромистого калия. Зазор между окошками кюветы регулировался контурными прокладками из алюминиевой фольги.

## АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Изучение рельефа поверхности минералов АШР методами микроскопии высокого разрешения.** По данным минералогического анализа и РЭМ аншлифов руды, штаффелит образует характерные радиально лучистые сростки, формирующие оторочку шириной ~1 мм вокруг апатит-вермикулитового сердечника, переходящую в скрытокристаллическую штаффелитовую массу по периферии аншлифов (рис. 4). Выделения мелкозернистого апатита находятся в тесном срастании с вермикулитом (см. рис. 1, 4). Мелкокристаллический магнетит формирует тонкие срастания с апатитом, также отмечены единичные крупные зерна размером до 1 мм. Образцы кальцитсодержащих карбонатитов преимущественно крупнозернистые, от сероватых до молочно-белых.

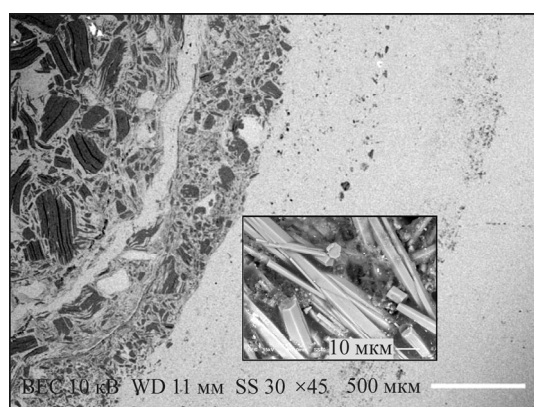


Рис. 4. Зональность в образце АШР. Обзор слева – направо: апатит — вермикулитовый агрегат — зона радиально-лучистых сростков штаффелита — скрытокристаллическая штаффелитовая кайма. РЭМ

Согласно данным атомно-силовой микроскопии, микрорельеф исходной поверхности апатита и штаффелита характеризуется наличием многочисленных царапин, вызванных механическим действием абразивных материалов при подготовке образцов и преимущественно ориентированных вдоль текстуры поверхности минералов. Остаточное содержание частиц абразива на поверхности минимально. Участки между царапинами практически гладкие вплоть до минимальных размеров скана (рис. 5а). Структура поверхности кальцита значительно сложнее: кроме царапин от полировочных материалов на поверхности аншлифа присутствуют мельчайшие округлые частицы (глобулы) размером 10–20 нм и менее (рис. 5б).

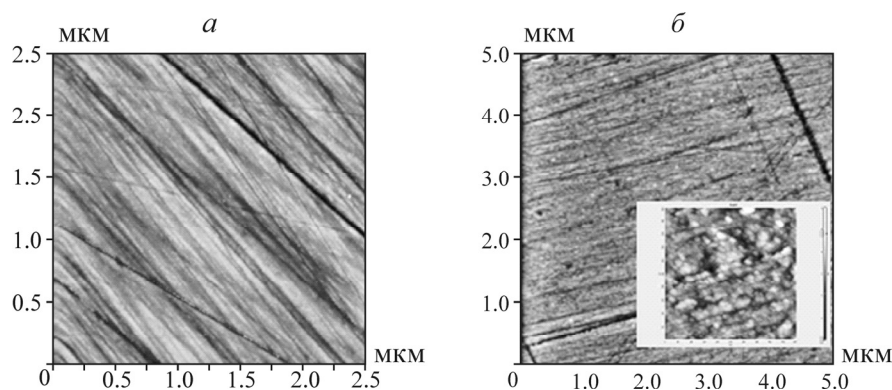


Рис. 5. Характерный вид исходной поверхности штаффелита и апатита (а) и кальцита (б). АСМ, размер сканов 2.5×2.5 мкм (а), 5×5 мкм (б); на врезке область 500×500 нм

Анализ электронно-микроскопических изображений в отраженных электронах (РЭМ) показал, что после агитации с раствором ЖС на участках поверхности аншлифа, сложенных скрытокристаллическим штаффелитом, наблюдалось небольшое число хаотично расположенных темных пятен размером менее 50 мкм (рис. 6а). Средний атомный номер жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) меньше среднего атомного номера штаффелита ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{FOH})$ ), и так как сигнал в отраженных электронах напрямую зависит от среднего атомного номера мишени (чем выше средний атомный номер, тем сильнее сигнал [19, 29]), то можно выделить фазу поверхностных новообразований более темного цвета на материале массивной минеральной подложки.

Методом лазерной сканирующей конфокальной микроскопии установлена неравномерность распределения этих темных пятен (следов ЖС) по поверхности аншлифов с преимущественной концентрацией реагента вблизи микротрещин и межзеренных границ (рис. 6б). По мере удаления от мест расположения дефектов поверхности плотность распределения сорбированных частиц уменьшалась.

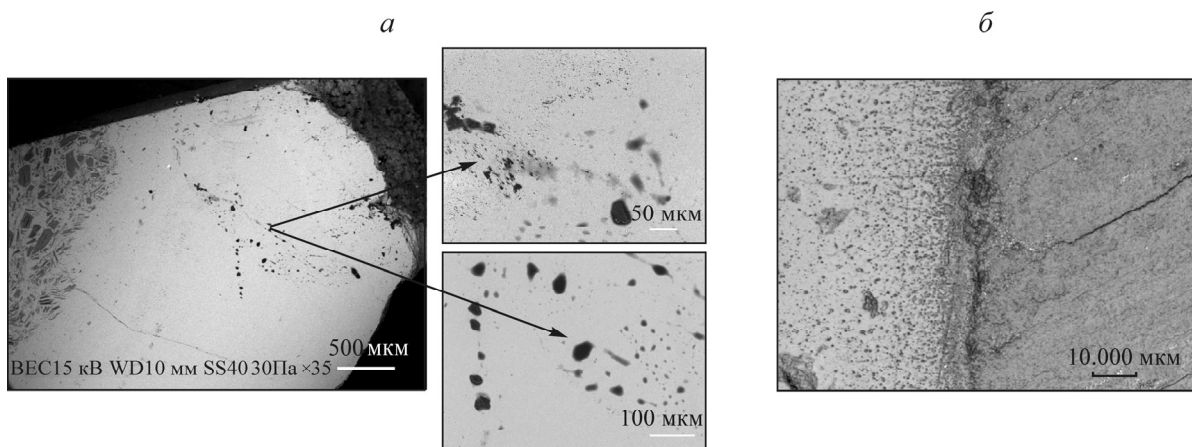


Рис. 6. Сорбция ЖС на штаффелите (а) и границе зерен апатита (слева) и вермикулита (справа) (б). РЭМ (а), ЛСКМ (б)

На АСМ-изображениях поверхности кальцита после контакта с раствором ЖС на фоне шероховатой минеральной подложки выделялись гладкие участки, образованные сплошным и однородным (в пределах латеральной разрешающей способности АСМ) покрытием толщиной 7–10 нм (рис. 7а), что сопровождалось появлением дополнительного контраста на картине распределения фазы колебаний острия кантилевера  $\theta$  (рис. 7б). На практике изменение фазы  $\Delta\theta$  отражает изменение фазового состава поверхности [22].

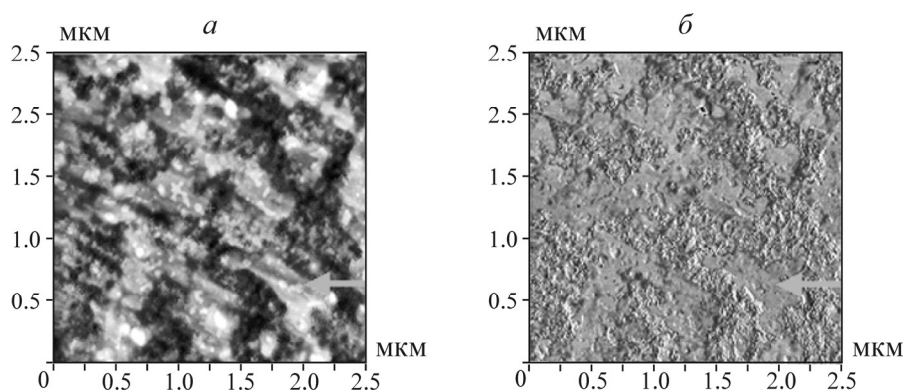


Рис. 7. Сорбция ЖС на кальците. АСМ: топография поверхности (а) и распределение фазового контраста (б); размер скана 2.5×2.5 мкм



После контакта аншлифов с раствором реагентов, содержащим собиратель ОЖКТМ, поверхность апатита и штаффелита покрывалась каплями и потеками реагента, различимыми в электронном микроскопе. При больших увеличениях просматривалась глобулярная структура капель, характерная для многих покрытий из минерального рентгеноаморфного вещества [30].

Для области срастания апатита и вермикулита продемонстрирована селективность действия собирателя ОЖКТМ — зерна апатита равномерно и практически полностью покрывались реагентом, в то время как пластинки вермикулита оказались визуально чистыми.

На АСМ-изображениях поверхности штаффелита и апатита наблюдали равномерно распределенные новообразования неправильной натечной формы (типа мицелл) длиной от 100 до 300 нм (рис. 8). При одинаковой форме мицелл, что характерно для обоих минералов, плотность их распределения на апатите существенно выше, чем на штаффелите.

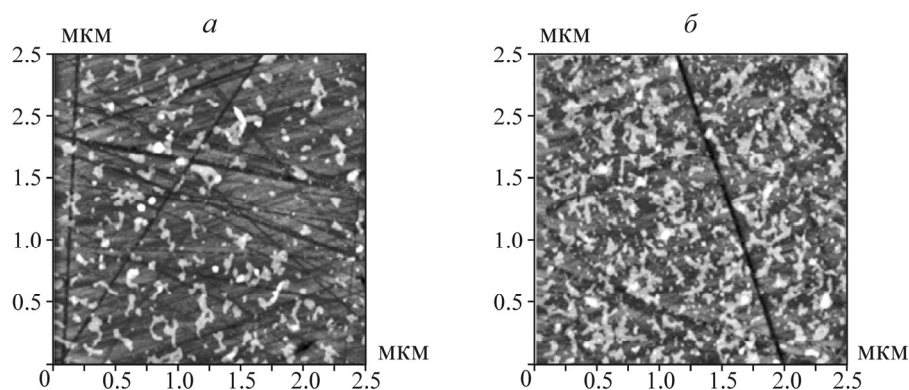


Рис. 8. Сорбция ОЖКТМ на поверхности штаффелита (а) и апатита (б). АСМ, размер скана 2.5×2.5 мкм

На кальците реагент адсорбировался преимущественно вдоль дефектов поверхности (трещин, каверн, границ зерен, царапин; рис. 9), в то время как в областях свободных от дефектов новообразований практически не наблюдалось.

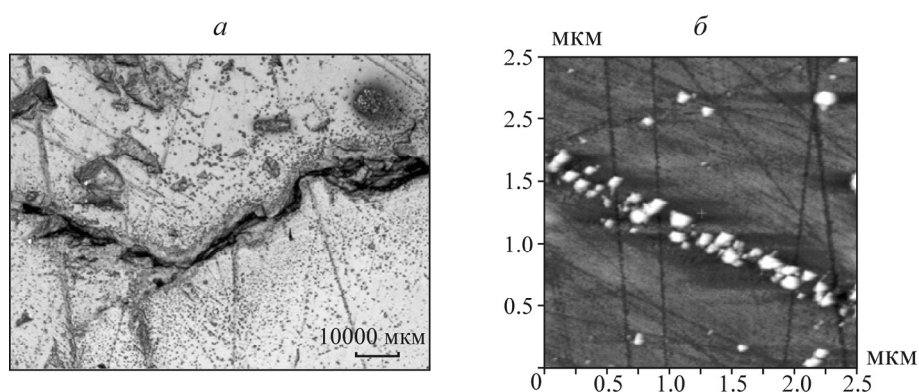


Рис. 9. Сорбция ОЖКТМ вдоль неоднородностей на поверхности кальцита. СЛМ (а) и АСМ, размер скана 2.5×2.5 мкм (б)

В результате анализа сегментированных изображений (см. рис. 2в) установлено, что после обработки минералов реагентами доля площадей поверхностей аншлифов, занятых новообразованиями, для разных минералов существенно различается: для апатита, штаффелита и кальцита эти значения составляли 20, 14–15 и 4% соответственно. Размеры поверхностных новообразований изменялись от 45–50 нм для апатита и штаффелита до 70 нм для кальцита. Круп-

ные следы ОЖКТМ, занимающие незначительные площади на поверхности кальцита, свидетельствуют о неоднородности распределения реагента, по всей видимости вследствие недостаточной избирательности процесса физической адсорбции.

**ИК-фурье-спектроскопия.** Результаты морфологических исследований, полученные прямыми зондовыми методами микроскопии с различным уровнем пространственного разрешения, дополнены данными ИК-фурье-спектроскопии.

ИК-спектр исходной пробы кальцита характеризуется наличием трех основных максимумов поглощения: 713, 875, 1433  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 3, 10а), обусловленных валентными колебаниями карбонат-иона  $\text{CO}_3^{2-}$  в структуре минерала; полосы 1793, 2513  $\text{см}^{-1}$  и выраженный дублет 2873–2983  $\text{см}^{-1}$  относятся к полосам составных частот [31].

Анализ ИК-спектра апатита (рис. 10а) позволяет характеризовать анализируемый образец как гидроксифторапатит, так как помимо полос, отвечающих деформационным (578–605  $\text{см}^{-1}$ ) и валентным (964 и 1049–1082  $\text{см}^{-1}$ ) колебаниям связей Р–О в комплексном фосфатном ионе  $\text{PO}_4^{3-}$ , валентным колебаниям карбонат-иона  $\text{CO}_3^{2-}$  (1427–1454  $\text{см}^{-1}$ , 860 и 1759  $\text{см}^{-1}$ ), валентным (3540  $\text{см}^{-1}$ ) и деформационным (640  $\text{см}^{-1}$ ) колебаниям гидроксильной группы и колебаниям адсорбированной воды (3400  $\text{см}^{-1}$ ) [32, 33], идентифицирована слабая полоса при 671  $\text{см}^{-1}$  и следующая за ней полоса при 730  $\text{см}^{-1}$ , указывающие на наличие связей ОН–F в структуре минерала [34].

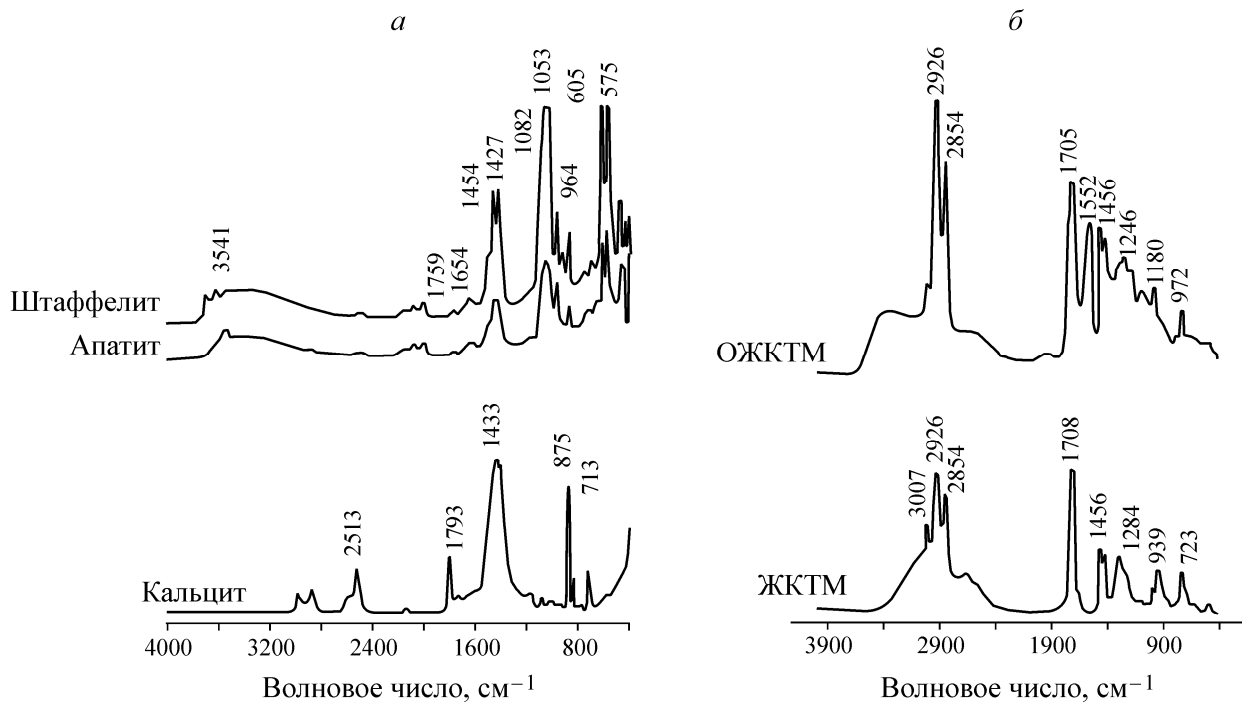


Рис. 10. ИК-спектры исходных образцов кальцита, апатита, штаффелита (а), ЖКТМ и ОЖКТМ (б)

ИК-спектры штаффелита и апатита, как двух псевдоморфных минеральных разновидностей, в целом совпадают (рис. 10а). Различия их спектральных кривых проявляются в области валентных колебаний связи Р–О фосфатного иона  $\text{PO}_4^{3-}$  (900–1040  $\text{см}^{-1}$ ), выражены в наличии тонкой структуры спектра и могут быть связаны с незначительными различиями параметров кристаллической решетки минералов.

В спектре ЖКТМ (рис. 10б) в области от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$  наблюдается 10 основных полос поглощения. Наиболее интенсивные полосы имеют следующие значения максимумов поглощения: 3007, 2926, 2854, 1708  $\text{см}^{-1}$ , дублет 1456–1411, дублет 1248–1246, 933  $\text{см}^{-1}$ . Мультиплет с максимумом 2926  $\text{см}^{-1}$  связан с валентными колебаниями групп  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$  реагента. Пик при 1708  $\text{см}^{-1}$ , широкая полоса, лежащая в спектральном интервале 1200–1300  $\text{см}^{-1}$ , а также полосы 1456, 1411 и 940  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям карбонильной группы [28, 35].

Сравнительный анализ ИК-спектров продукта омыления ЖКТМ и исходного реагента показывает значительное снижение интенсивности характеристической полосы ионизированной карбоксильной группы (1700  $\text{см}^{-1}$ ) и появление максимума поглощения при 1552  $\text{см}^{-1}$  (рис. 10б), соответствующего асимметричным и симметричным колебаниям ионной формы собирателя [35]. Данное различие в спектрах хорошо согласуется известными представлениями о влиянии процесса солеобразования на спектры карбоновых кислот [35].

ИК-спектры неолола и беролола характерны для структур ароматического типа: серия полос, лежащая в спектральном интервале 1450–1650  $\text{см}^{-1}$ , соответствует плоскостным деформационным колебаниям связи  $\text{C}=\text{C}$ , а полоса при 3030  $\text{см}^{-1}$  — валентным колебаниям связи  $=\text{C}-\text{H}$  в структуре ароматического кольца. Положение дублета (1579–1610  $\text{см}^{-1}$ ), а также соотношение интенсивностей полос в нем говорит о том, что данные соединения являются паразамещенными производными бензола. Широкая полоса около 3300  $\text{см}^{-1}$  относится к поглощению связанной группы  $\text{OH}$ , триплет около 2900  $\text{см}^{-1}$  — к валентным колебаниям  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  группировок, серия полос в интервалах от 650...950 и 1000...1250  $\text{см}^{-1}$  — к внеплоскостным и плоскостным колебаниям связи  $\text{C}-\text{H}$  соответственно. Оксиэтильная группа молекулы проявляет себя в спектре в виде полосы при 1290  $\text{см}^{-1}$ .

Методом ИКФС установлен характер сорбции реагентов-собирателей ЖС и ОЖКТМ на поверхности минералов АШР. О хемосорбции молекул ЖС на всех изучаемых минералах свидетельствуют наличие в ИК-спектрах полос, отвечающих валентным асимметричным (890–900  $\text{см}^{-1}$ ) колебаниям связи  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ , а также валентным асимметричным (полоса около 1000  $\text{см}^{-1}$ ) и симметричным (пик при 1100  $\text{см}^{-1}$ ) колебаниям связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  гидролизованной молекулы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (рис. 11). На характер закрепления (хемосорбцию) молекул ЖС на поверхности минералов указывает сдвиг полос поглощения, относимых к существованию ЖС на поверхности, относительно их положения в спектре объемного соединения (исходного реагента).

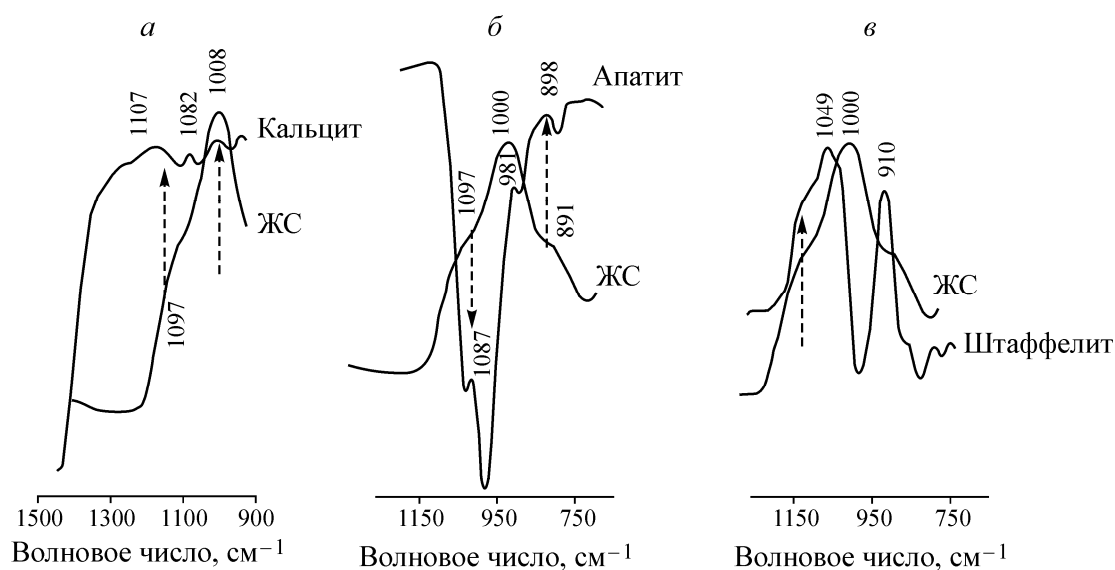


Рис. 11. ИК спектры кальцита (а), апатита (б) и штаффелита (в) после контакта с ЖС

Анализ ИК-спектров поверхности кальцита после взаимодействия с ОЖКТМ (рис. 12а), позволил установить преимущество ионной формы закрепления собирателя на поверхности минерала (полоса при  $1540\text{ см}^{-1}$ ); молекулярная сорбция реагента (пик около  $1700\text{ см}^{-1}$ ) выражена слабо. В ИК-спектрах апатита и штаффелита после их обработки реагентом наблюдались полосы около  $1550$  и  $1700\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие о смешанной ионно-молекулярной форме сорбции жирнокислотного собирателя на этих минералах (рис. 12б).

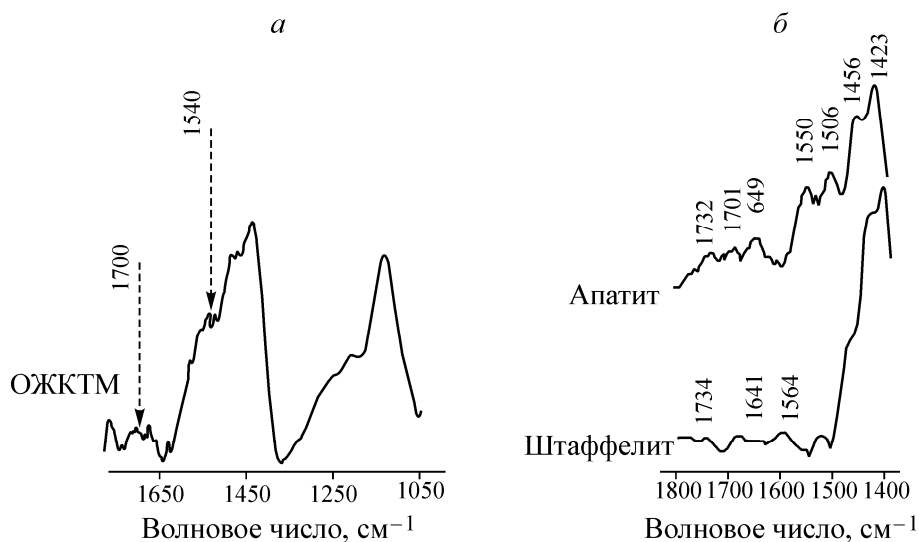


Рис. 12. ИК-спектры кальцита (а), апатита и штаффелита (б) после контакта с раствором ОЖКТМ

## ВЫВОДЫ

Применительно к изучению механизмов сорбции жирнокислотных собирателей на поверхности минералов апатит-штаффелитовых руд продемонстрирована высокая эффективность современных методов микроскопии высокого разрешения (лазерной сканирующей конфокальной, атомно-силовой и аналитической электронной микроскопии), позволяющих проводить прямые наблюдения (визуализацию) на различных масштабных уровнях и идентифицировать продукты сорбции (следы) реагентов, а также количественно оценивать характер их распределения на минеральной поверхности.

Методами микроскопии высокого разрешения установлена неравномерность распределения реагентов по поверхности аншлифов с преимущественной концентрацией новообразований вблизи микротрещин и межзеренных границ. По мере удаления от мест расположения дефектов поверхности плотность распределения сорбировавшихся “частиц” уменьшалась. В результате обработки минералов реагентами доля площадей поверхностей аншлифов, занятых новообразованиями, для разных минералов существенно различалась: для апатита, штаффелита и кальцита эти значения составляли 20, 14–15 и 4 % соответственно.

Методом ИК-фурье-спектроскопии установлено, что жирнокислотные собиратели сорбируются на поверхности кальцита, апатита и штаффелита в смешанной ионно-молекулярной форме; для кальцита преобладала ионная форма закрепления реагента.

Проведенный комплекс исследований свидетельствует о недостаточной селективности реагента ОЖКТМ по отношению к минералам апатит-штаффелитовых руд и необходимости разработки и применения новых селективных комплексных реагентов-собирателей для повышения эффективности флотации АШР.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кампель Ф. Б., Федоров С. А., Новожилова В. В., Бармин И. С., Лыгач В. Н. О вовлечении в промышленное использование месторождения фосфатных апатит-штаффелитовых руд // Горн. журн. — 2002. — Спец. вып. Ковдорский ГОК.
2. Лыгач В. Н., Ладыгина Г. В., Саморукова В. Д., Косьмина А. Н., Бармин И. С. Особенности вещественного состава и обогатимости апатит-штаффелитовых руд спецотвала Ковдорского ГОКа // ГИАБ. — 2007. — № 5.
3. Туголуков А. В., Бармин И. С., Попович В. Ф., Лыгач В. Н. Исследование технологических свойств разновидностей апатит-штаффелитовых руд Ковдорского месторождения // ГИАБ. — 2011. — № 12.
4. Барский Л. А., Кононов О. В., Ратмирова Л. И. Селективная флотация кальцийсодержащих минералов. — М.: Недра, 1979.
5. Туголуков А. В., Бармин И. С., Морозов В. В., Поливанская В. В. Исследование и оптимизация процесса флотационного обогащения апатит-штаффелитовой руды Ковдорского месторождения // ГИАБ. — 2012. — № 4.
6. Эйгелес М. А. Основы флотации несulfидных минералов. — М.: Недра, 1964.
7. Юшкин Н. П. Наноминералогия: ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. — М.: Наука, 2005.
8. Чантурия В. А., Трубецкой К. Н., Викторов С. Д., Бунин И. Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. — М.: ИПКОН РАН, 2006.
9. Smart R. S., Amarantidis J., Skinner W. M., Prestidge C. A., La Vanier L., Grano S. R. Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation, Scanning Microscopy, 1998, Vol. 12, No. 4; Surface Analysis Methods in Materials Science, O'Connor J., Sexton B. A., Smart R. S. (Eds.), Berlin Heidelberg: Springer, 2003, Vol. 23; Solid-liquid interfaces: macroscopic phenomena-microscopic understanding, Wandelt K., Thurgate S. (Eds.). Berlin Heidelberg: Springer, 2003, Vol. 85.
10. Kim B. S., Hayes R. A., Prestidge C. A., Ralston J., Smart R. S. C. In-situ scanning tunnelling microscopy studies of galena surfaces under flotation-related conditions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, Vol. 117, No. 1.
11. Zhang J., Zhang W. Applying an atomic force microscopy in the study of mineral flotation, Microscopy: Science, Technology, Application and Education / Méndez-Vilas A., Díaz J. (Eds.), ©Formatex, 2010.
12. Польшкин С. И., Кузькин С. Ф., Голов В. М. Применение радиографического метода исследования при изучении механизма взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов // Цв. металлы. — 1955. — № 1.
13. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Зайцева С. П. Применение автордиографического метода исследования к изучению распределения флотационных реагентов на поверхности частиц минералов // ДАН СССР. — 1956. — Т. 108. — № 5.
14. Плаксин И. Н., Старчик Л. П., Тюрникова В. И. Методика автордиографии при исследовании распределения флотационных реагентов на поверхности частиц сульфидных минералов // Изв. АН СССР, ОТИ. — 1957. — № 3.
15. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А. Влияние гетерогенности поверхности минералов на взаимодействие с флотационными реагентами. — М.: Наука, 1965.
16. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш. О влиянии крупности частиц галенита на закрепление флотационных реагентов собирателя // И. Н. Плаксин. Избранные труды. Обогащение полезных ископаемых. — М.: Наука, 1970.
17. Чантурия В. А., Шафеев Р. Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. — М.: Недра, 1977.

18. Трофимова Э. А., Вигдергауз В. Е. О методах определения карбоксильного собирателя в жидкой фазе флотационной пульпы // Вопросы теории и технологии переработки минерального сырья / отв. ред. Э. А. Шрадер. — М.: ИФЗ, 1977.
19. Малви Т., Скотт В. Д., Рид С. Дж. Б., Кокс М. Дж. К., Лав Г. Количественный электронно-зондовый анализ. — М.: Мир, 1986.
20. Штейн Г. И. Руководство по конфокальной микроскопии. — СПб.: ИНЦ РАН, 2007.
21. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. — М.: Техносфера, 2005.
22. Божков В. Г., Торхов Н. А., Ивонин И. В., Новиков В. А. Исследование свойств поверхности арсенида галлия методом атомно-силовой микроскопии // Физика и техника полупроводников. — 2008. — Т. 42. — № 5.
23. Яне Б. Цифровая обработка изображений. — М.: Техносфера, 2007.
24. Bishop C. M. Neural Networks for Pattern Recognition, Oxford: Oxford Univ. Press, 1995.
25. Чукланов А. П., Бородин П. А., Зиганшина С. А., Бухараев А. А. Алгоритм для анализа АСМ-изображений поверхностей со сложной морфологией // Учен. зап. Казан. ун-та. — 2008. — Т. 150. — № 2.
26. Бочаров В. А., Игнаткина В. А. Особенности использования композиций собирателей в технологии селективной флотации пиритных руд цветных металлов // ГИАБ. — 2012. — № 8.
27. Игнаткина В. А., Бочаров В. А. Основные принципы выбора селективных собирателей при флотации минералов с близкими флотационными свойствами // ГИАБ. — 2006. — № 12.
28. Плаксин И. Н., Солнышкин В. И. Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах. — М.: Наука, 1966.
29. Маляр И. В., Стецюра С. В. Влияние морфологии и состава фаз поверхности на радиационную стойкость гетерофазного материала CdS-PbS // Физика и техника полупроводников. — 2011. — Т. 45. — № 7.
30. Голубев Е. А. Микро- и наноструктуры твердого минерального рентгеноаморфного вещества: дис. ... д-ра геол.-мин. наук. — Сыктывкар: Ин-т геологии КНЦ УрО РАН, 2010.
31. Farmer V. C. The Infrared Spectra of Minerals, London: Mineralogical Society, 1974.
32. Саморуков В. Д., Черенкова Г. И. Изучение апатитов различных текстурных разновидностей руд Хибинских месторождений методом ИК-спектроскопии // Геохимия. — 1984. — № 11.
33. Пирогов Б. И., Трунин А. Н., Холошин И. В. ИК-спектры апатита Ковдорского месторождения // Гелого-мінералогічний вісник. — 2001. — № 1.
34. Шагалов Е. С., Холоднов В. В., Пучков В. Н., Жилин И. В. Апатит пироксенитов Суоярмского массива // Ежегодник-2008: тр. ИГГ УрО РАН. — 2009. — Вып. 156.
35. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

*Поступила в редакцию 12/V 2014*