

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.73

АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ И НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЛЕНИТА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ

**В. А. Чантурия, И. Ж. Бунин, М. В. Рязанцева,
И. А. Хабарова, Е. В. Копорулина, Н. Е. Анашкина**

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
E-mail: bunin_i@mail.ru,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКФС) изучено изменение состава поверхностных слоев и химического состояния атомов на поверхности галенита в результате воздействия высоковольтных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ). По данным РФЭС структурные фазовые преобразования поверхностного слоя галенита в результате импульсной обработки в основном связаны с изменением химического состояния атомов серы, что обуславливает изменение электрохимических и флотационных свойств полупроводникового сульфидного минерала: рост электродного потенциала создает благоприятные условия для адсорбции анионного собирателя и способствует повышению флотационной активности галенита.

Галенит, кальцит, мощные наносекундные электромагнитные импульсы, рентгеновская фотоэлектронная и инфракрасная спектроскопия, аналитическая электронная микроскопия, поверхность, сорбция, флотация

В практике переработки и флотационного обогащения сульфидных полиметаллических руд важным является понимание механизмов окисления поверхности разделяемых сульфидов, особенностей строения и свойств окисленных фрагментов поверхности. Крупнокристаллический сульфид свинца (галенит, PbS) как основной природный минерал, содержащий свинец, является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $\sim 0.37-0.4$ эВ [1, 2] и кубической структурой типа B1. Процесс окисления поверхности галенита изменяет его полупроводниковые и сорбционные свойства, механизм окисления сульфида в воздушной (и тем более в водной) среде сложен из-за хемосорбции молекул воды и углекислого газа [3]. Среди других важных особенностей процесса окисления поверхности галенита выделяются следующие факторы

Работа выполнена при финансовой 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).

[3]: поверхность галенита относительно инертна в реакциях с молекулярным кислородом [4]; окисление в пределах первого атомного слоя имеет островковый характер [5]; центрами окисления являются места скопления точечных и протяженных дефектов и выходы дислокаций [6].

Несмотря на многочисленные исследования процесса хемосорбции кислорода на поверхности галенита, выполненные с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), оже-электронной спектроскопии, сканирующей туннельной микроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ), инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, а также квантово-химического моделирования, результаты которых обобщены в [7], вопрос о появлении элементарной серы S_8 и полисульфидных анионов S_n^{2-} в процессе окисления поверхности галенита остается дискуссионным [3].

В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования механизма воздействия высоковольтных наносекундных импульсов на фазовый состав и химическое состояние атомов поверхности, электрохимические, сорбционные и флотационные свойства галенита месторождения Второе Советское Дальнегорского рудного поля (Приморский край).

С целью обоснования перспектив применения импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности флотационного разделения полупроводниковых рудных минералов (сульфидов) и минералов руд неметаллических полезных ископаемых (кальцита, флюорита, апатита, барита и др.) проведены дополнительные исследования по влиянию МЭМИ на состав, структуру и химическое состояние атомов поверхности, сорбционные и флотационные свойства кальцита месторождения Саякское рудное поле (Центральный Казахстан).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на мономинеральных пробах галенита крупностью – 100 + 63 мкм. Для определения валовых содержаний элементов в минеральных пробах (табл. 1) использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (прибор Varian Vista CCD Simultaneous ICP-AES). Содержание Ag в изучаемой пробе 860 ppm.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав пробы галенита

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Pb	56.71	Mn	0.06
S	15.60	Cd	0.05
Zn	8.75	Co	0.03
Fe	1.41	Mg	0.01
As	0.45	Bi	< 0.005
Ca	0.24	Pb	< 0.005
Cu	0.09	Ni	< 0.001
Sb	0.08	Mo	< 0.001

По данным оптической микроскопии (ОМ) галенит представлен крупнокристаллическими агрегатами, покрытыми корочками и пленками, состоящими из мелкозернистых сульфатов (вероятно, англезита $PbSO_4$), карбонатов свинца (вероятно, церуссита $PbCO_3$) и кальцита $CaCO_3$; также встречаются редкие включения кварца, сфалерита, халькопирита и минерала группы блеклых руд $Cu_3(Sb, As)S_3$. Кристаллы галенита имеют кубический габитус, также развиты грани октаэдра, размеры кристаллов достигают 3 – 4 см. Цвет галенита свинцово-серый, иногда наблюдается пестрая побежалость, блеск на свежих сколах сильный металлический, твердость по шкале Мооса 2.5. Минерал имеет характерную совершенную спайность в трех направлениях

по кубу и излом ступенчатой формы. По трещинам, границам кристаллов и направлениям вдоль спайности развивается, вероятно, сульфат свинца – англезит. В результате микроскопического изучения в некоторых крупных кристаллах обнаружены включения минерала группы блеклых руд в виде табличек и образований каплевидной формы размерами до 1 мм в сростании с галенитом (рис. 1а).

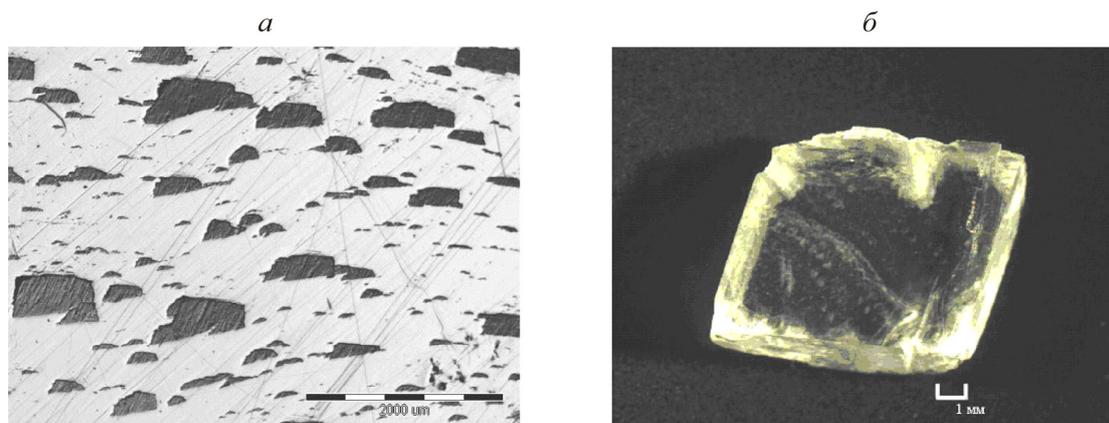


Рис. 1. Сростания галенита и минерала группы блеклых руд (а); выколоч по спайности кристалла кальцита (б); ОМ-изображения

Образцы кальцита для проведения минералогических исследований (перед измельчением) представлены выколочками по спайности (размером до 1×1 см, исландский шпат, рис. 1б). Минерал бесцветный, прозрачный, имеет стеклянный блеск и ступенчатый излом. Кальцит обладает совершенной спайностью по ромбоэдру. Твердость по шкале Мооса 3. Также наблюдался эффект двулучепреломления света на трещинах вдоль поверхностей спайности кристаллов. Ниже приведены данные об элементном составе и содержании примесей в пробе кальцита, мас. %: Са — 40.68; F — 0.85; Si — 0.11; Fe — 0.10; Al — 0.05; Mg — 0.03; Ва — 0.02; Sr — 0.01.

Обработку проб измельченных минералов и аншлифов высоковольтными наносекундными видеоимпульсами проводили на лабораторной установке УОМЭП-1 (ИПКОН РАН, НПП “ФОН”). Длительность импульса не превышала 10 нс, напряженность электрической компоненты поля $\sim 10^7$ В/м, энергия в импульсе 0.1 Дж, частота повторения импульсов 100 Гц; диапазон изменения времени обработки ($t_{обр}$) — 5–50 с (доза электромагнитного импульсного излучения, число импульсов N — $5 \cdot 10^2$ – $5 \cdot 10^3$). Перед обработкой образцы увлажняли дистиллированной водой в отношении Т : Ж = 5 : 1 для повышения эффективности электромагнитного импульсного воздействия [8–10] и моделирования условий, приближенных к реальным технологическим процессам. После обработки МЭМИ пробы высушивали на воздухе при стандартных условиях и до проведения анализа содержали в разреженной атмосфере.

Для анализа фазового состава поверхности частиц галенита и кальцита использовали методы ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения (ИКФС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). ИК-спектры диффузного отражения минеральных порошков сняты в диапазоне изменения волновых чисел 400 см^{-1} – 4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} на ИК-спектрометре IRAffinity-1 фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отражения DRS-8000, число сканов 150. Подготовка образцов для ИК-спектроскопических исследований заключалась в растирании минеральных частиц со спектрально чистым бромидом калия (5 : 1) в чаше лабораторной мельницы-ступки Pulverisette 2 (Fritsch) в течение 5 мин.

Для получения данных, характеризующих влияние электромагнитной импульсной обработки на фазовый состав поверхности галенита, ИК-спектры поглощения минеральных частиц с измененной поверхностью регистрировались относительно бромида калия. Оценка влияния МЭМИ на сорбционную активность поверхности минерала производилась на основании анализа дифференциальных ИК-спектров [11]: спектральная кривая минеральных проб после обработки раствором реагента сравнивалась со спектром частиц сульфида той же крупности, необработанных реагентом.

Условия проведения сорбционных экспериментов были максимально приближены к условиям флотации минералов — агитация навески минерала с реагентом проводилась в камере флотационной машины. Количество собирателя (бутилового ксантогената калия — БКс) и время контакта минерала с раствором реагента подбирались исходя из параметров флотации.

Также адсорбцию БКс на галените определяли по остаточной концентрации реагента методом УФ-спектроскопии. Для определения количества БКс снимали спектры поглощения растворов, в которых содержался анализируемый флотореагент [12]. Подготовку растворов проводили следующим образом: навеску измельченного минерала (1 г) перемешивали с реагентом в течение 3 мин, минерал отделяли от жидкой фазы фильтрованием. Фильтрат помещали в кювету, центрифугировали и снимали спектр поглощения (в области длины волн 270–320 нм) на УФ-спектрофотометре Shimadzu UV-1700. Результаты определения концентрации реагента находили по калибровочной кривой. Адсорбцию реагента на поверхности минеральных частиц оценивали по разнице значений исходной и остаточной концентрации реагента в растворе и относили к массе использованного в эксперименте минерала.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре AXIS Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического $Al K_{\alpha}$ -излучения с энергией 1486.6 эВ при токе эмиссии 20 мА и напряжении на трубке 10 кВ; мощность рентгеновского источника ~200 Вт. Запись РФЭ-спектров осуществляли в режиме постоянной энергии пропускания анализатора, которая составила 160 эВ при записи обзорных спектров и 20 эВ при регистрации спектров отдельных линий. Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий — с шагом 0.05 эВ.

Образцы в виде проб измельченных минералов помещали в камеру спектрометра в специальном держателе и исследовали при комнатной температуре в условиях вакуума с остаточным давлением менее 10^{-8} торр. Проведенная предварительно калибровка шкалы энергии спектрометра отвечала следующим значениям пиков стандартов (очищенных ионным распылением поверхностей металлов): Au $4f_{5/2}$ – 83.96 эВ, Cu $2p_{3/2}$ – 932.62 эВ, Ag $3d_{5/2}$ – 368.21 эВ с точностью не хуже 0.05 эВ. Для устранения эффекта зарядки образцов съемку спектров проводили с использованием нейтрализатора. Полученные спектры калибровали по энергии связи низкоэнергетической компоненты в спектре C 1s электронов, адсорбированных на поверхности углеводородов, энергия связи которой принята равной 284.8 эВ. Вычитание фона неупругих потерь энергии электронов выполняли по методу Ширли. Для получения качественной и количественной информации о составе поверхности минералов спектры индивидуальных линий элементов обрабатывали по стандартным процедурам с использованием программы CasaXPS [13].

Изменения структурно-химических свойств поверхности минералов, вызванные электромагнитной импульсной обработкой, изучали методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ-РСМА, растровый электронный микроскоп LEO 1420VP с энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ-АСМ, атомно-силовой микроскоп ИНТЕГРА Прима, НТ-МДТ).

Электрохимические свойства галенита (электродный потенциал E , мВ) измеряли методом потенциометрического титрования с одновременным контролем потенциала минерала и pH среды [12]. Значения pH среды изменяли подачей раствора извести, диапазон pH среды 5–11. Рабочий электрод размером $\sim 10 \times 10 \times 5$ мм изготавливали из образцов чистого минерала, не содержащего видимых под бинокулярным микроскопом включений и дефектов. Электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод. Зависимость E от pH среды предварительно исследовали для образца в исходном состоянии (без воздействия МЭМИ), затем образец подвергали электромагнитной импульсной обработке и потенциометрические измерения повторяли. Среднеквадратичная ошибка измерений составляла 1.5–2 %.

Сравнительную флотационную активность мономинеральных порошков галенита и кальцита оценивали по выходу минерала в пенный продукт в присутствии следующих реагентов: БКс (30 г/т), вспенивателя метилизобутилкарбинола (МИБК, 50 г/т) при $\text{pH} \approx 9.5$ (СаО). Также исследовали влияние воздействия МЭМИ на флотируемость галенита при $\text{pH} 10.2$ (СаО) в присутствии БКс (15 г/т), МИБК (50 г/т). Флотационные опыты проводили в лабораторной флотационной машине с камерой объемом 20 мл на навеске минералов 1 г крупностью – 100 + 63 мкм. Время перемешивания с реагентами 1 мин, время флотации 2 мин.

В дополнительных (контрольных) экспериментах по флотации галенита время флотации составляло 1.5 мин, расход собирателя — 10 г/т, пенообразователя (МИБК) — 50 г/т, pH 10.0 (СаО). Ошибка экспериментов не превышала 5 %.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

ИК-фурье-спектроскопия. ИК-спектр диффузного отражения поверхности галенита в исходном состоянии (рис. 2а) характеризуется наличием нескольких основных (доминирующих) пиков, относящихся к деформационным (638 см^{-1}) и валентным (1153 см^{-1} , 1336 см^{-1}) колебаниям сульфатов и тиосульфатов (984 см^{-1}) свинца. Слабый пик при 1442 см^{-1} соответствует колебаниям связи С–О в составе карбонатов свинца. Максимум при 1592 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям связи Н–О–Н и свидетельствует о наличии молекул воды на поверхности сульфида [14, 15].

Сравнительный анализ интегральных характеристик ИК-спектров образцов до и после обработки МЭМИ (рис. 2) показал, что в диапазоне изменения дозы электромагнитного импульсного излучения от 10^3 до $1.5 \cdot 10^4$ импульсов следствием энергетического воздействия является изменение содержания в поверхностном слое галенита серосодержащих соединений свинца с кислородом $\Sigma \text{PbSO}_4 + \text{PbS}_2\text{O}_3$. Это подтверждает факт незначительного (в 1.1–1.2 раза) изменения интегральной интенсивности полосы, лежащей в спектральном интервале $1000–1400 \text{ см}^{-1}$. Вместе с тем результаты вычисления площади, отвечающей полосе поглощения деформационных колебаний связи Н–О–Н, указывают на изменение гидратированности поверхности частиц галенита после импульсной обработки (рис. 2б).

Известно, что метод ИКФС не позволяет в полной мере изучить весь комплекс химических преобразований как поверхности минералов, так и состояния атомов химических соединений [10, 16]. В данной работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования не только состава, но и химического состояния атомов поверхностных слоев галенита и кальцита, что позволило расширить представления о механизме структурных фазовых превращений в поверхностном слое полупроводниковых рудных минералов (сульфидов) и природных минералов-диэлектриков при воздействии импульсных полей высокой напряженности.

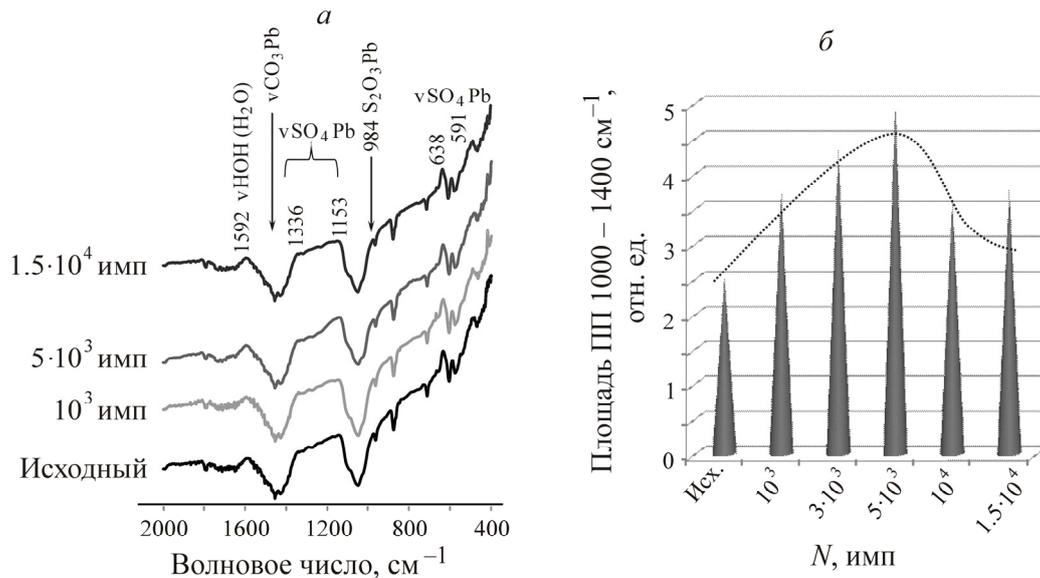


Рис. 2. ИК-спектры галенита в исходном состоянии и после обработки МЭМИ (а), влияние импульсной обработки на площадь полосы 1000–1400 см⁻¹ ИК-спектра галенита (б)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Для детального анализа химического (валентного) состояния атомов свинца, серы, кислорода и углерода на поверхности частиц *галенита* исследованы спектры электронных уровней Pb 4*f*, S 2*p*, O 1*s* и C 1*s*.

При обработке РФЭС-данных спектр фотоэмиссии с уровня Pb 4*f* был аппроксимирован тремя компонентами, соответствующими РФЭС-сигналам атомов свинца, связанного в сульфид (пик с энергией связи при $E_{св} = 137.5$ эВ) и продукты его окисления, которые представлены смесью оксидов, гидроксидов и гидроксикарбонатов ($E_{св} = 137.8$ эВ), а также сульфатов свинца ($E_{св} = 139.2$ эВ) [17–19].

Фотоэлектронный пик серы S 2*p* описывался четырьмя составляющими с энергиями связей $E_{св} = 160.7, 161.6, 161.9$ и 162.9 эВ. Два первых компонента относятся к атомам связанной в сульфид серы в составе поверхностного слоя частиц галенита, а третий и четвертый компоненты свидетельствуют о наличии тиосульфата свинца PbS₂O₃ и полисульфидных цепочек S_n²⁻ соответственно [15, 17, 20, 21].

В РФЭС-спектрах O 1*s*-уровня кислорода выделены следующие четыре линии: две полосы, максимумы которых принадлежат к интервалам значений энергии связи 529.5–529.7 эВ и 531.3–531.4 эВ, относятся к оксидам и гидроксидам свинца соответственно. Две линии, лежащие в области больших значений $E_{св}$ — 532.6–532.8 эВ и 533.6–534.1 эВ, говорят о присутствии в составе поверхностного слоя сульфида атомов кислорода, связанных с адсорбированными на поверхности сульфида молекулами воды [22].

Энергетическое положение полос, выделенных в спектре C 1*s* углерода, указывает на наличие различных углеводородных загрязнений поверхности галенита ($E_{св} = 284.8$ эВ, $E_{св} = 286.0–287.8$ эВ) и карбоната свинца, о чем свидетельствует характеристический компонент в РФЭС-спектре ($E_{св} = 288.4–289.0$ эВ) [18].

В табл. 2 представлены данные о влиянии высоковольтных наносекундных импульсов на химическое состояние атомов свинца, серы, кислорода и углерода на поверхности галенита. В соответствии с полученными данными положение и форма рассматриваемых полос спектра

Pb 4*f*-электронного уровня свинца в результате электромагнитной импульсной обработки существенно не изменялись, что говорит о стабильности химического состояния атомов свинца в составе поверхностного слоя галенита по отношению к воздействию МЭМИ (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Изменение химического состояния атомов свинца, серы, кислорода и углерода на поверхности галенита в результате воздействия МЭМИ, ат. %

Время обработки МЭМИ $t_{обр}$, с	Pb 4 <i>f</i>			S 2 <i>p</i>			O 1 <i>s</i>		C 1 <i>s</i>	
	(Pb-S) PbS	Pb _{окисл} Pb(OH) ₂ , Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Pb _{окисл} - PbSO ₃ + PbSO ₄	PbS	PbS ₂ O ₃	S _n ²⁻	Σ PbO + PbOH	H ₂ O _{пов}	C _{пов.загр}	PbCO ₃
0	73.8	19.6	6.6	63.1	24.6	12.3	47.5	52.5	90.9	9.1
5	72.2	19.8	7.9	51.5	32.3	16.1	61.2	38.8	92.3	7.7
10	73.4	19.9	6.7	56.4	29.1	14.5	63.0	37.0	91.2	8.8
30	77.1	16.6	6.2	65.8	22.8	11.4	48.3	51.7	91.4	8.6
50	70.1	12.8	4.3	45.7	36.2	18.1	57.2	42.8	94.6	5.4

В результате электромагнитной импульсной обработки проб галенита наблюдались следующие изменения формы S 2*p*-спектра атомов серы (рис. 3): формирование плеча в области $E_{св} = 161.9$ эВ при малом времени обработки ($t_{обр} = 5-10$ с) и его исчезновение при увеличении $t_{обр}$.

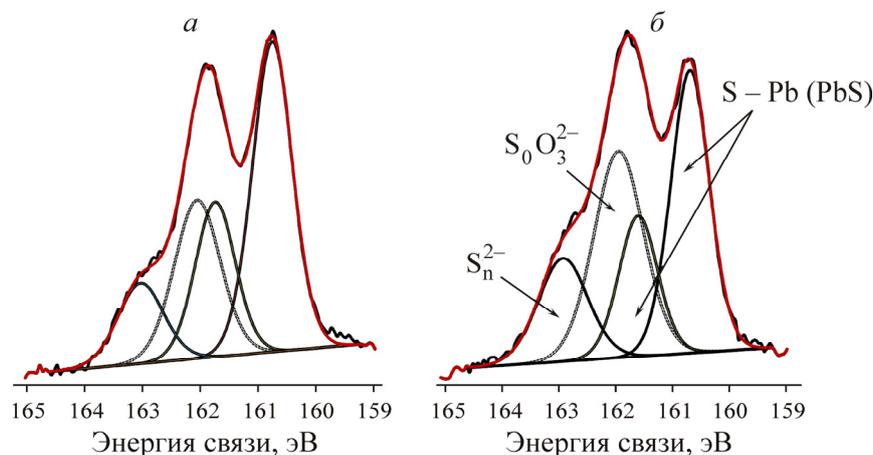


Рис. 3. РФЭ-спектры S 2*p*-электронного уровня атомов серы на поверхности частиц галенита в исходном состоянии (а) и после обработки МЭМИ ($t_{обр} \sim 5$ с) (б)

Анализ данных, полученных при разложении на индивидуальные составляющие спектра 2*p*-уровня серы, показал, что при минимальной (5 с) продолжительности воздействия МЭМИ происходило увеличение в ~ 1.3 раза доли атомов серы, связанной в тиосульфат, и пропорциональное снижение концентрации (ат. %) атомов серы, связанных в сульфид (табл. 2, рис. 3).

Очевидно, это происходило вследствие химического связывания сульфидной серы с кислородом, предположительно в результате взаимодействия с поверхностной водой H₂O_{пов}, что отчасти объясняет эффект дегидратации поверхности минерала в результате импульсного воз-

действия. Из разложения спектров O 1s-уровня атомов кислорода на индивидуальные составляющие следует, что концентрация поверхностной воды снизилась с уровня 52.5 ат. % для исходного образца до 38.8 ат. % для образца после обработки МЭМИ $t_{\text{обр}} \leq 5$ с (см. табл. 2).

Увеличение продолжительности импульсного воздействия до 10 и 30 с сопровождалось снижением концентрации атомов серы, связанной в тиосульфат, и одновременным увеличением сульфидного компонента спектра (табл. 2). Возможно, это связано с восстановлением тиосульфат-иона, что может происходить исключительно в присутствии сильных восстановителей, например продуктов радиолитического разложения воды, к которым относится атомарный водород [23]:



При дальнейшем увеличении времени импульсной обработки до 50 с в спектре 2p-уровня серы наблюдалось усиление компонентов, относимых к ее окисленным формам (тиосульфату и полисульфидной сере). Как видно из табл. 2, поверхностная концентрация атомов серы (ат. %), связанной в полисульфидную форму, увеличилась с 11.4 ($t_{\text{обр}} = 30$ с) до 18.1 % (50 с), а тиосульфатной — с 22.8 до 36.2 %, что говорит об окислении атомов серы.

Кроме того, по спектру 1s уровня углерода (табл. 2) выявлено снижение доли атомов углерода, связанных с карбонатами, что может быть обусловлено как их гидролизом, так и термической деструкцией вследствие концентрации энергии в малых областях контакта между частицами сульфидов, сопровождающейся сильным локальным нагревом минерального вещества [24], при нетепловом воздействии мощных наносекундных импульсов [25–29].

По данным аналитической электронной микроскопии (РЭМ–РСМА) в результате воздействия МЭМИ в течение 10 с на поверхности галенита образовывалась тонкая пленка, фрагментированная тонкими трещинами вдоль границ кристаллитов (зерен) минерального агрегата (рис. 4а, б). Поскольку размер зоны генерации характеристического рентгеновского излучения для легких элементов (в частности, кислорода) составляет 3–7 мкм, энергодисперсионные спектры областей, покрытых существенно более тонкой пленкой, содержат главным образом информацию об элементном составе сульфидной подложки (рис. 4в, г). Поэтому интенсивность пика кислорода, основного отличительного элемента оксидной пленки, крайне незначительна. Интересно отметить, что при изучении топографии этих участков поверхности галенита методами атомно-силовой микроскопии элементы фрагментации приповерхностного слоя не обнаружены. По всей видимости, это свидетельствует о растрескивании тонкого новообразованного оксидного слоя со стороны массивной сульфидной подложки (со стороны галенита), вызванном квазистатическими (термомеханическими) напряжениями.

Таким образом, из анализа данных РФЭС и ИКФС следует, что структурные фазовые преобразования поверхностного слоя галенита в результате обработки МЭМИ связаны с изменением химического состояния атомов серы. При малых дозах электромагнитного облучения (время импульсной обработки $t_{\text{обр}} \leq 10$ с) на поверхности минеральных частиц наблюдалось образование метастабильной фазы тиосульфата (свинца), которая с увеличением продолжительности импульсного воздействия до 30 с восстанавливалась до исходного сульфидного состояния при участии продуктов радиолитических процессов [23], развивающихся в межчастичных импульсных разрядах [24, 30]; затем (при $t_{\text{обр}} \geq 30$ с) происходило окисление поверхности минерала. Изменение химического состояния атомов серы сопровождалось дегидратацией поверхности галенита при $t_{\text{обр}} \leq 10$ с (табл. 2).

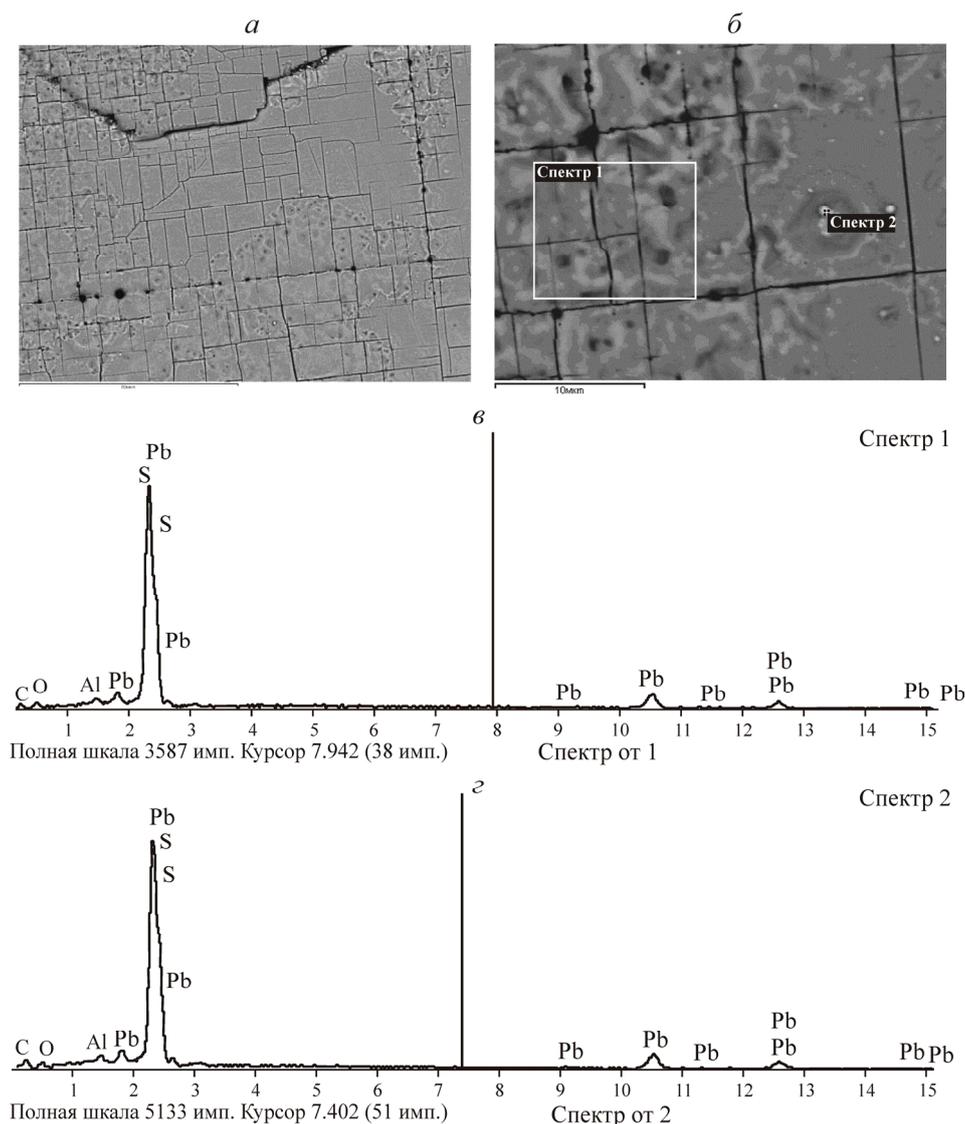


Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности галенита, измененной воздействием МЭМИ ($t_{\text{обр}} = 10$ с). Масштабная линейка – 80 мкм (а), 10 мкм (б); рентгеновские спектры от участков поверхности (б) — 1 (в) и 2 (г)

Следует отметить, что по данным циклических вольтамперограмм [12] и ИК-спектроскопического анализа [31] продуктов электрохимического окисления галенитового электрода в водных сильнощелочных минеральных суспензиях (рН 9–11.5) в результате поляризации на поверхности галенита также формируется сложный состав химических соединений, состоящий из сульфат-, тиосульфат-ионов и гидроксидов свинца. Кроме того, в [31] установлен эффект гидратации поверхности галенитового электрода при всех потенциалах поляризации (φ 0.35–0.65 В) в щелочных и сильнощелочных растворах.

Полученные результаты могут свидетельствовать, с одной стороны, об общности (и/или различиях) механизмов химических реакций, протекающих на поверхности сульфидов, индуцированных различными видами энергетических воздействий, с другой — о возможности реализации эффекта локальных электрохимических процессов за счет концентрации энергии электрических разрядов в поверхностном слое и объеме сульфидных минералов при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов [24, 32].

Для детального анализа химического (валентного) состояния атомов кальция, углерода и кислорода на поверхности частиц **кальцита** исследованы спектры электронных уровней Ca 2*p*, C 1*s* и O 1*s*. Результаты разложения спектра электронов с Ca 2*p*-уровня показали, что атомы кальция в приповерхностном слое частиц кальцита присутствуют только в одном химическом состоянии — природном карбонате кальция ($E_{св} = 346.81$ эВ, $E_{св} = 350.34$ эВ) [33].

Разложение спектра C 1*s*-уровня атомов углерода проведено с учетом четырех составляющих с энергиями связи 284.80 эВ, 286.07, 287.50 и 289.32 эВ, первые три из которых были отнесены к существованию углеводородных загрязнений в составе поверхности, а последняя — к поверхностным карбонатным группам минерала [33, 34].

В спектре O 1*s*-уровня кислорода выделены три компонента: доминирующий пик и следующий за ним пик с энергиями связи 531.09 и 531.95 эВ соответственно, которые отвечают состоянию кислорода в виде карбонат-иона в структуре кальцита; пик с энергией связи 533.14 эВ отнесен к молекулам поверхностной воды [35].

Анализ данных РФЭС показал, что воздействие высоковольтных наносекундных импульсов не оказывает существенного влияния на фазовый состав поверхности частиц кальцита. Химическое состояние основных анализируемых поверхностных атомов кальцита после энергетических воздействий в диапазоне изменения дозы излучения (N) от 10^3 ($t_{обр} \sim 10$ с) до $3 \cdot 10^4$ (5 мин) качественно и количественно эквивалентно состоянию атомов поверхности исходного минерала (без импульсной обработки). Данный факт обуславливает стабильное флотационное поведение кальцита.

Отмечается небольшое изменение доли атомов углерода и кислорода, связанных в приповерхностные (“near – surface”) карбонат-группы, что, возможно, связано с процессом реконструкции поверхности кальцита в результате дезинтеграции минеральных частиц при нетепловом воздействии высоковольтных наносекундных импульсов.

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) в результате МЭМИ-обработки шлифов кальцита (рис. 1б) в течение 30 с ($3 \cdot 10^3$ импульсов) наблюдалось раскрытие (разрыхление) межкристаллитных границ (рис. 5а, б), образование и распространение трещин как вдоль границ ступеней роста на поверхности минерала, так и в перпендикулярном направлении (рис. 5в). При увеличении продолжительности импульсного воздействия до 50 с распространение трещин вдоль поверхностей спайности кристалла приводило к селективной дезинтеграции образцов с образованием характерных микрокристаллических фрагментов (микровыколок) (рис. 5г).

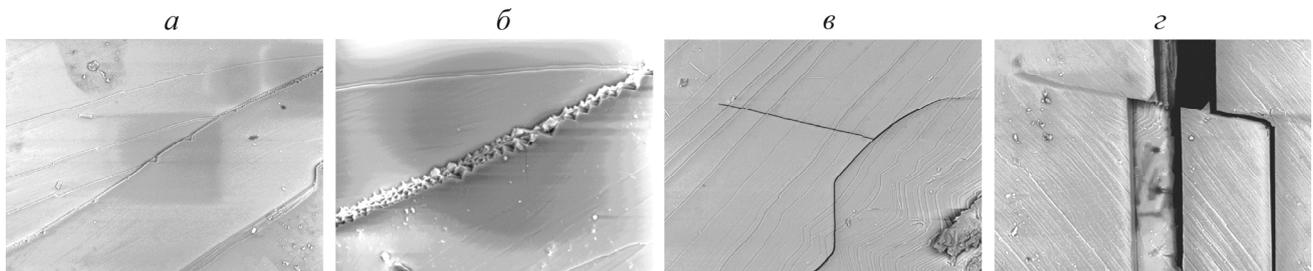


Рис. 5. РЭМ-изображение поверхности кальцита после воздействия МЭМИ в течение 30 с (а)–(в) и 50 с (г). Увеличение: 400 (а), 1600 (б), 370 (в), 550 (г)

ВЛИЯНИЕ МЭМИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

Электродный потенциал галенита. Электрохимические свойства минеральной поверхности оказывают большое влияние на процесс взаимодействия частиц минералов с флотационными реагентами [36]. Электродный потенциал как один из наиболее важных, экспериментально опре-

деляемых параметров, применяемых для оценки электрохимических свойств и энергетического состояния кристаллов, дает представление о процессах, происходящих непосредственно на поверхности минералов. Электродный потенциал определяется как результат сравнительного измерения электрического потенциала минерала относительно стандартного электрода.

На рис. 6а показана зависимость электродного потенциала галенита от рН до и после электромагнитной импульсной обработки ($N — 10^3$ и $5 \cdot 10^3$ импульсов). Методом потенциометрического титрования установлено, что электродный потенциал сульфида в результате энергетической обработки увеличивался в области положительных значений в среднем на 15 мВ при рН 6–11 (рис. 6б). При увеличении дозы электроимпульсного воздействия до $5 \cdot 10^3$ импульсов максимум ΔE составил 22 мВ при рН 6 (рис. 6б).

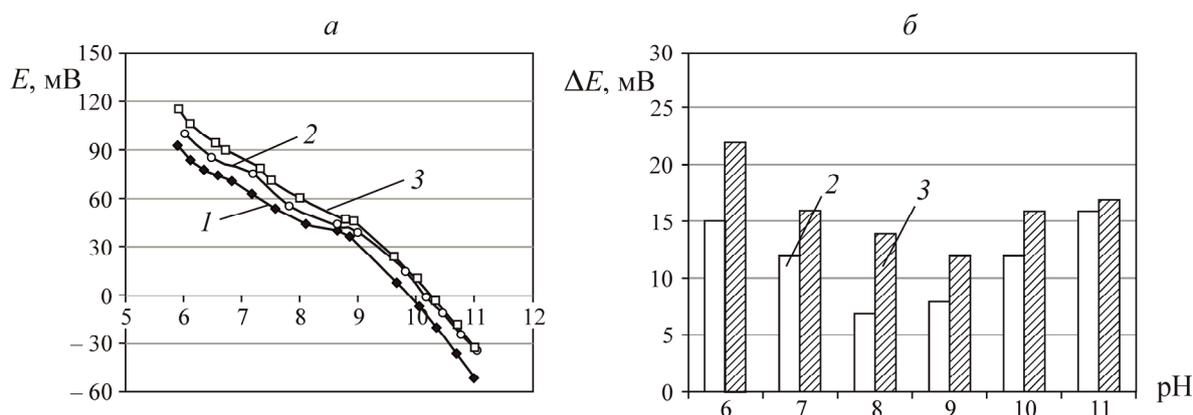


Рис. 6. Зависимость электродного потенциала галенита от рН: а — до обработки МЭМИ (1) и после обработки в течение 10 с (2) и 50 с (3); б — влияние электромагнитной импульсной обработки на величину $\Delta E = E_{puls} - E_0$

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

УФ-спектроскопия. По данным УФ-спектроскопии в результате предварительной электромагнитной импульсной обработки минеральных проб сорбция БКс на поверхности галенита увеличивалась (рис. 7а). Максимальная сорбция БКс (увеличение на 60 %) на поверхности сульфида обнаружена для образцов после воздействия МЭМИ в течение 100 с (рис. 7б).

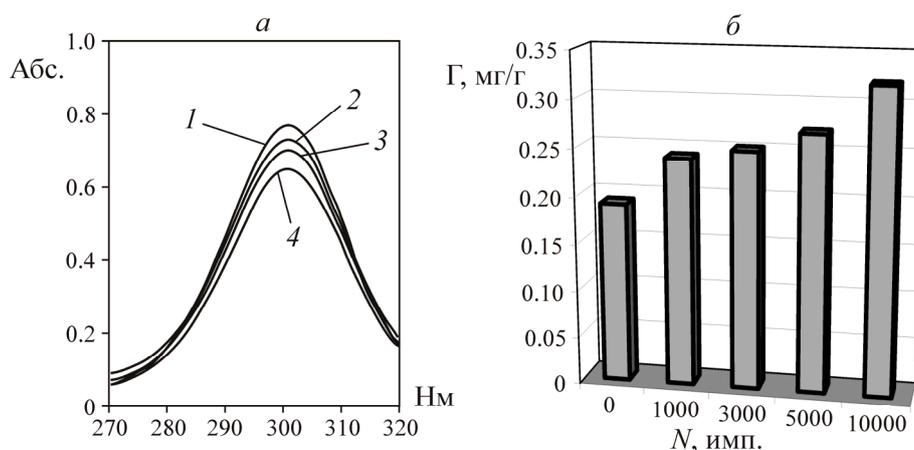


Рис. 7. УФ-спектры растворов БКс (10 мг/л) после перемешивания с галенитом: а — до воздействия МЭМИ (1) и после (2–4) воздействия в течение 10 с (2), 50 с (3) и 100 с (4); б — влияние МЭМИ на сорбцию БКс на галените

Полученные результаты согласуются с данными по влиянию МЭМИ на электрохимические свойства минерала: сдвиг электродного потенциала галенита в область положительных значений приводит к увеличению сорбции анионного собирателя на минерале.

ИК-фурье-спектроскопия. Сравнительный анализ профилей дифференциальных ИК-спектров галенита после взаимодействия с раствором собирателя БКс позволил установить эффект увеличения сорбционной активности поверхности минеральных частиц тех проб, которые были подвергнуты более продолжительной ($t_{обр} \geq 50$ с) электромагнитной импульсной обработке (рис. 8). Анализ профилей спектральных кривых образцов, обработанных МЭМИ в течение 50, 100 и 150 с, показал наличие дублета $\sim 1000-1107$ см^{-1} , отвечающего колебаниям связи $\text{C}=\text{S}$ собирателя, и увеличение интенсивностей полос при 1269 см^{-1} и ~ 1400 см^{-1} , относящихся к колебаниям углеводородного скелета молекулы ксантогената. Полученные результаты в целом соответствуют данным УФ-спектроскопии.

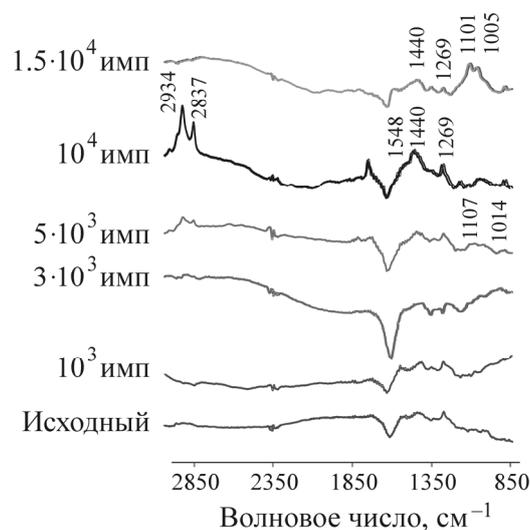


Рис. 8. Дифференциальные ИК-спектры галенита в исходном и измененном МЭМИ состоянии после взаимодействия с раствором БКс

Интересно отметить, что в результате кратковременного воздействия слабых импульсных магнитных полей (амплитуда $B = 0.4$ Тл, длительность импульсов $1-4 \cdot 10^{-5}$ с, частота следования $f = 50$ Гц, время обработки от 30 до 60 с) на полупроводниковые кристаллы (кремний, германий, арсенид галлия) [37] происходило долговременное изменение морфологических свойств и сорбционной активности поверхности полупроводников по отношению к молекулам воды.

Флотационные свойства. Результаты мономинеральной флотации галенита до и после обработки МЭМИ приведены на рис. 9. В области малой интенсивности импульсного воздействия (10^3 импульсов, $t_{обр} \sim 10$ с) установлено увеличение флотируемости галенита с 76 до 85 % (рис. 9, кривая 1) вследствие структурно-фазовых преобразований поверхности сульфида (рис. 2–4), повышения его электродного потенциала (рис. 6) и увеличения количества собирателя на поверхности минеральных частиц (рис. 7). С увеличением числа импульсов выход минерала в пенный продукт флотации составлял не менее 85 %.

При изменении условий флотации (контрольные эксперименты) прирост извлечения галенита в пенный продукт флотации в результате предварительной импульсной обработки минеральных проб составил от 12.2 до 19.3 %; максимальный прирост извлечения с 72 до 91.3 % был достигнут после воздействия МЭМИ в течение 50 с.

В [10] установлен эффект снижения флотуемости сфалерита в присутствии цинкового купороса в результате предварительной импульсной обработки минерала. Максимальная депрессия сфалерита достигалась при кратковременном воздействии $t_{обр} = 10$ с: выход минерала в пенный продукт снижался с 48 % (образец в исходном состоянии) до 25.7 % после МЭМИ-обработки, т. е. более чем на 20 %. В тех же условиях флотации наблюдалось повышение флотуемости галенита на $\sim 8 - 10$ % (рис. 9, кривая 2, 4).

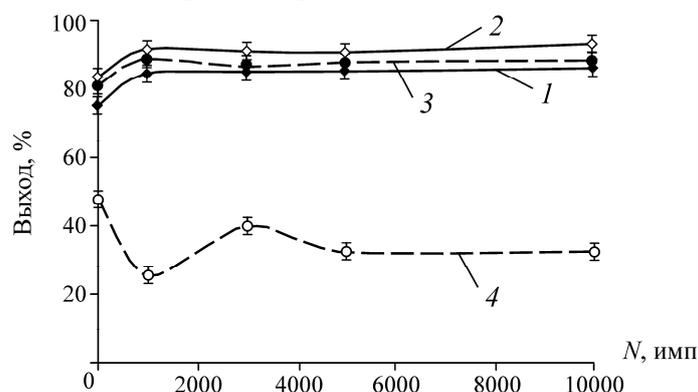


Рис. 9. Влияние воздействия МЭМИ на флотационные свойства галенита (1, 2) и сфалерита (3, 4) при pH 10.2 (1) и 9.5 (2–4) в присутствии БКс (1, 3) и его сочетания с $ZnSO_4$ (2, 4)

В результате экспериментов по сравнительной оценке эффективности влияния импульсных энергетических воздействий на флотационную активность полупроводниковых рудных минералов (галенита) и пороодообразующих минералов-диэлектриков (кальцита) показано увеличение флотуемости галенита (pH 9.5, БКс 30 г/т) в результате предварительной импульсной обработки минеральных проб с 83 % (без воздействия МЭМИ) до 93 % (максимум извлечения достигался после импульсной обработки сульфидного минерала в течение 100 с). Одновременно с этим выход кальцита в пенный продукт флотации в присутствии БКс оставался практически неизменным, не зависящим от воздействия МЭМИ, и составлял в среднем 9.7 %.

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования импульсных энергетических воздействий как для повышения эффективности процессов флотации сульфидных минералов с близкими физико-химическими свойствами, так и для разделения сульфидов и пороодообразующих минералов в процессах обогащения руд сложного вещественного состава.

ВЫВОДЫ

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной фурье-спектроскопии диффузного отражения показано, что структурные фазовые преобразования поверхностного слоя галенита (~ 5 нм) в результате воздействия высоковольтных наносекундных импульсов связаны в основном с изменением химического состояния атомов серы, обуславливающим формирование метастабильного тиосульфата свинца на начальной стадии импульсного воздействия ($t_{обр} \sim 10$ с), восстановление тиосульфата продуктами радиолитического распада воды до исходного состояния при увеличении времени обработки до 30 с и его окисление на поздних стадиях воздействия ($t_{обр} > 50$ с).

Выявлена тенденция изменения концентрации молекул воды на поверхности сульфидных минералов в зависимости от продолжительности электромагнитной импульсной обработки — снижение гидратированности поверхностного слоя галенита в результате воздействия МЭМИ в

течение первых 10 с, существенный рост концентрации молекул воды в поверхностном слое минерала с увеличением продолжительности импульсной обработки до 30 с и последующей дегидратации поверхности при $t_{\text{обр}} > 50$ с.

Структурно-химические и фазовые преобразования поверхности галенита обуславливают изменение электрохимических, сорбционных и флотационных свойств сульфидного минерала. Рост электродного потенциала создает благоприятные условия для адсорбции анионного собирателя и, как следствие, приводит к повышению флотационной активности галенита ($\Delta\varepsilon_{\text{max}} \sim 10-15\%$). Для мономинеральной флотации галенита и кальцита установлены оптимальный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки и условия флотации минералов ($t_{\text{обр}} > 10$ с, рН 9.5, БКс 30 г/т), при которых увеличение флотуемости галенита с 83 до 93 % (до и после обработки МЭМИ соответственно) сопровождается стабильным выходом кальцита в пенный продукт (9.7 %). Данный факт свидетельствует о принципиальной возможности использования импульсных энергетических воздействий для решения проблемы разделения полупроводниковых рудных минералов и породообразующих минералов-диэлектриков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуй Р. Т. Полупроводниковые рудные минералы. — Л.: Недра, 1979.
2. Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Ремпель А. А. Стабильность и рекристаллизация наночастиц PbS // Неорган. материалы. — 2011. — Т. 47. — № 8.
3. Зюбин А. С., Зюбина Т. С., Яшина Л. В., Штанов В. И. Хемосорбция кислорода на поверхности PbS (001): квантово-химическое моделирование // Журн. неорган. химии. — 2009. — Т. 54. — № 5.
4. Hagstrom A. L., Fahlman A. The interaction between oxygen and the lead chalcogenides at room temperature studied by photoelectron spectroscopy, Applied Surface Science, 1978, Vol. 1, No. 4.
5. Eggleston C. M. Initial oxidation of sulfide sites on a galena surface: Experimental confirmation of an ab-initio calculation, Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, Vol. 61, No. 3.
6. Kim B. S., Hayes R. A., Prestidge C. A., and Ralston J., Smart R. St. C. Scanning tunneling microscopy studies of galena: the mechanism of oxidation in air, Applied Surface Science, 1994, Vol. 78, No. 4.
7. Rosso J. J., Vaughan D. J. Reactivity of Sulfide Mineral Surfaces, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2006, Vol. 61, No. 1.
8. Чантурия В. А., Гуляев Ю. В., Бунин И. Ж. и др. Синергетическое влияние мощных электромагнитных импульсов и поровой влаги на вскрытие золотосодержащего сырья // Докл. РАН. — 2001. — Т. 379. — № 3.
9. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Лунин В. Д., Гуляев Ю. В. и др. Использование мощных электромагнитных импульсов в процессах дезинтеграции и вскрытия упорного золотосодержащего сырья // ФТПРПИ. — 2001. — № 4.
10. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А. Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изменения состава и химического состояния атомов поверхности халькопирита и сфалерита до и после обработки наносекундными электромагнитными импульсами // ФТПРПИ. — 2013. — № 3.
11. Плаксин И. Н., Солнышкин В. И. Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах. — М.: Наука, 1966.
12. Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е. Электрохимия сульфидов. — М.: Изд. дом “Руда и металлы”, 2008.

13. **CasaXPS** Manual 2.3.15. Introduction to XPS and AES. — Neal Fairley. Casa Software Ltd, 2009. <http://www.casaxps.com/ebooks/>.
14. **Farmer V. C.** The infrared spectra of minerals. — London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1974.
15. **Cases J. M., Donato P. D.** FTIR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection, International Journal of Mineral Processing, 1991, Vol. 33, No. 1.
16. **Кузнецов М. В.** Современные методы исследования поверхности твердых тел: фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, СТМ-микроскопия // Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН. — 2010. — <http://edu-reestr.rusnano.com/ProgramDocuments/>.
17. **Brion D.** Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS a l'air et dans l'eau, Applications of Surface Science, 1980, Vol. 5, No. 2.
18. **Fornasiero D., Li F., Ralston J., and Smart R. S. C.** Oxidation of galena surfaces, Journal of Colloid and Interface Science, 1994, Vol. 164, No. 2.
19. **Laajalehto K., Smart R. S. C., Ralston J., and Suoninen E.** STM and XPS investigation of reaction of galena in air, Applied Surface Science, 1993, Vol. 64, No. 1.
20. **Buckley A. N., Woods R.** An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of galena, Applications of Surface Science, 1984, Vol. 17, No. 4.
21. **Нефедов В. И.** Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник. — М.: Химия, 1984.
22. **Knipe S. W., Mycroft J. R., Pratt A. R., and Nesbitt H. W., Bancroft G. M.** X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals, Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, Vol. 59, No. 6.
23. **Пикаев А. К.** Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. — М.: Наука, 1986.
24. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Ковалев А. Т.** Концентрация энергии в электрических разрядах между частицами полупроводниковых сульфидных минералов при воздействии мощных наносекундных импульсов // Известия РАН. Серия физическая. — 2008. — Т. 72. — № 8; **Chanturiya V. A., Bunin I. Zh., Kovalev A. T.** Energy concentration in electric discharge between particles of semiconducting sulphide minerals under the action high-power nanosecond pulses, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2008, Vol. 72, No. 8.
25. **Чантурия В. А., Гуляев Ю. В., Лунин В. Д., Бунин И. Ж., Черепенин В. А., Вдовин В. А., Корженевский А. В.** Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов // Докл. РАН (Геохимия). — 1999. — Т. 366. — № 5.
26. **Бунин И. Ж., Бунина Н. С., Вдовин В. А., Воронов П. С., Гуляев Ю. В., Корженевский А. В., Лунин В. Д., Чантурия В. А., Черепенин В. А.** Экспериментальное исследование нетеплового воздействия мощных электромагнитных импульсов на упорное золотосодержащее сырье // Изв. РАН. Серия физическая. — 2001. — Т. 65. — № 12.
27. **Бунин И. Ж.** Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд: дис. ... д-ра техн. наук. — М.: ИПКОН РАН, 2009.
28. **Рязанцева М. В.** Механизм воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на структурно-химические и флотационные свойства пирита и арсенопирита: дис. ... канд. техн. наук. — М.: ИПКОН РАН, 2009.
29. **Хабарова И. А.** Повышение контрастности физико-химических и флотационных свойств пирротина и пентландита на основе использования электромагнитного импульсного воздействия: дис. ... канд. техн. наук. — М.: ИПКОН РАН, 2011.

30. **Чантурия В. А., Иванова Т. А., Хабарова И. А., Рязанцева М. В.** Влияние озона при воздействии наносекундными электромагнитными импульсами на физико-химические и флотационные свойства поверхности пирротина // ФТПРПИ. — 2007. — № 1.
31. **Горячев Б. Е., Николаев А. А., Лякишева Л. Н.** Электрохимия окисления галенита — основа оптимизации реагентных режимов флотации полиметаллических руд // ФТПРПИ. — 2010. — № 6.
32. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Ковалев А. Т.** Наносекундные электрические разряды между частицами полупроводниковых сульфидных минералов в водной среде // Изв. РАН. Серия физическая. — 2009. — Т. 73. — № 5; **Chanturiya V. A., Bunin I. Zh., Kovalev A. T.** Nanosecond Electrical Discharge between Semiconducting Sulfide Mineral Particles in Water, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2009, Vol. 73, No. 5.
33. **Kiehl J., Ben-Azzouz C., Dentel D., Derivaz M., Bischoff J. L., Delaite C., Bistac S.** Grafting process of ethyltrimethoxysilane and polyphosphoric acid on calcium carbonate surface, Applied Surface Science, 2013, Vol. 264.
34. **Pasarín I. S., Bovet N., Glyvradal M., Nielsen M. M., Bohr J., Feidenhans'l. R., Stipp S. L. S.** Atomic modifications by synchrotron radiation at the calcite-ethanol interface, Journal of Synchrotron Radiation, 2012, Vol. 19, No. 4.
35. **Stipp S. L., Hochella Jr. M. F.** Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED), Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, Vol. 55, No. 6.
36. **Чантурия В. А., Шафеев Р. Ш.** Химия поверхностных явлений при флотации. — М.: Недра, 1977.
37. **Левин М. Н., Татаринцев А. В., Косцова О. А., Косцов А. М.** Активация поверхности полупроводников воздействием импульсного магнитного поля // Журн. техн. физики. — 2003. — Т. 73. — № 10.

Поступила в редакцию 2/IV 2014