2021

№ 3

# ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.772

# ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ БУТИЛОВОГО КСАНТОГЕНАТА КАЛИЯ НА ГАЛЕНИТЕ И ХАЛЬКОПИРИТЕ ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И АТОМНО-СИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

### В. А. Чантурия, Е. В. Копорулина, М. В. Рязанцева

Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН, E-mail: e\_koporulina@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия

Приведены особенности адсорбции бутилового ксантогената калия на галените и халькопирите методами атомно-силовой микроскопии и атомно-силовой спектроскопии. Установлены принципиальные различия в морфологии слоев, формирующихся на поверхности халькопирита и галенита в результате агитации в H<sub>2</sub>O<sub>дист</sub> и взаимодействия с раствором бутилового ксантогената калия. Наблюдения за адсорбцией реагента в водной фазе свидетельствуют о разных механизмах формирования реагентного покрытия на этих минералах.

Галенит, халькопирит, бутиловый ксантогенат калия, атомно-силовая микроскопия в жидкой фазе, атомно-силовая спектроскопия

DOI: 10.15372/FTPRPI20210312

Флотация — основной метод обогащения медно-цинковых полиметаллических руд ввиду сложного состава, тонкой вкрапленности и близости технологических свойств составляющих их сульфидных минералов. Эффективная переработка подобных тонковкрапленных полиминеральных руд невозможна без проведения их исследования с привлечением современного аналитического оборудования. Широко используемые методы минералогического и петрологического анализа удачно дополняют новые и нестандартные методики и подходы к изучению свойств поверхности геоматериалов.

В неокисленном состоянии поверхность большинства сульфидов плохо смачивается водой, поэтому их относят к группе легкофлотируемых минералов [1]. При этом скорость окисления сульфидных минералов достаточно высока, что значительно снижает природную гидрофобность их поверхности, приводя к необходимости использования флотационных реагентов. Наиболее распространенные из них — сульфгидрильные собиратели, в частности бутиловый ксантогенат калия (БКС), который, несмотря на свою высокую собирательную способность, не обладает достаточной селективностью по отношению к различным сульфидам. В связи с этим для разделения сульфидов и их отделения от минералов породы необходим поиск оптимальных условий адсорбции этого реагента.

Традиционный способ контроля процессов адсорбции флотационных реагентов на основании определения их остаточной концентрации в растворе не дает представления об их распределении по поверхности минерала. В последние годы благодаря развитию новых методов анализа состава и свойств геоматериалов на различных уровнях и внедрению в практику минералогических исследований современных аналитических методов ИК-фурье (ИКФС) и рентгенфотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ) появилась возможность прецизионного *ex situ* изучения продуктов адсорбции флотационных реагентов и реализации прямого *in situ* наблюдения особенностей процессов, протекающих на поверхности минералов [2-7]. Возможности проведения АСМ-исследований в жидкой фазе позволили определять кинетические параметры и закономерности адсорбции ряда реагентов [8-10].

В [11] показана эффективность использования комплекса методов ACM и ИКФС как одного из *ex situ* подходов к контролю состояния поверхности сульфидных минералов и прямого изучения продуктов адсорбции БКС. Установлено принципиальное различие в размере, форме, плотности расположения и составе продуктов адсорбции БКС на поверхностях сульфидных минералов в зависимости от типа катиона. Настоящая работа является логическим продолжением этих исследований — результатов *in situ* наблюдений закрепления БКС на поверхности галенита и халькопирита.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования выбраны галенит и халькопирит. Совершенная спайность по кубу {100} у галенита позволяла проводить АСМ-измерения на естественных поверхностях минерала, содержащих продукты вторичных преобразований, и его свежих сколах. В случае халькопирита, имеющего несовершенную спайность по ромбоэдру {110}, изготовлены аналитические шлифы с произвольной кристаллографической ориентацией поверхности. Хорошо зарекомендовавшие себя при проведении АСМ-изучении адсорбции флотационных реагентов образцы в виде аналитических шлифов определенной контролируемой толщины [7, 11] имеют существенные преимущества. Основное из них — высокое качество полировки поверхности минералов, для которого в силу слабо проявленной спайности невозможно получение гладких естественных сколов. Однако подготовленные подобным образом образцы имеют дополнительный "вынужденный" рельеф, приобретаемый при подготовке. Кроме того, на обработанных поверхностях в результате воздействия абразивных материалов, жидкостей и локального повышения температуры при шлифовке и полировке возможно формирование новых фаз.

Исследования проводились методами ACM и ACC на модульном сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT, Зеленоград) с использованием измерительного вкладыша AU028 и открытой жидкостной ячейки в контактном и полуконтактном режимах сканирования при комнатной температуре зондами CSG10 с Au-отражающим покрытием, резонансной частотой 8–39 кГц, силовой константой 0.01–0.50 Н/м и NSG10 с Au-отражающим покрытием, резонансной частотой 4 астотой ~ 240 кГц и силовой константой ~ 11.8 Н/м. Время сканирования каждого участка 5–6 мин. Для каждого эксперимента выполнена серия сканирований исходного образца на воздухе, в дистиллированной воде и растворе реагента. Завершающая стадия исследования — съемка образца на воздухе после его промывания и высушивания. Концентрация раствора БКС была выше флотационной и подбиралась экспериментально: с одной стороны, при взаимодействии с минералами должны формироваться объекты, топографически разрешимые методом ACM, с другой — увеличение содержание БКС в растворе не должно приводить к спонтанному выпадению кристаллов реагента на минеральные поверхности. Определено, что оптимальный для наблюдения — растворе с концентрацией БКС 1 мг/л.

Механизмы и кинетика окисления сульфидных минералов в различных обстановках широко изучены в [12-17]. Процессы окисления сопровождаются изменением фазового состава минеральных поверхностей и их морфологии. Для более четкого разделения объектов на ACM-изображениях, соответствующих новообразованным окисленным минеральным поверхностям и областям, содержащим адсорбированный реагент, на первом этапе работы проанализирована морфология образцов галенита и халькопирита после агитации в дистиллированной воде и высушивания на воздухе при комнатной температуре. Тонкие изменения морфологии поверхности минералов оценивались с привлечением данных расчетов шероховатостей поверхности. Для разных масштабов сканирования ( $10 \times 10$ ,  $5 \times 5$ ,  $2.5 \times 2.5$ ,  $1 \times 1$  мкм) оценены значения среднеарифметической  $R_a$  и среднеквадратичной  $R_q$  шероховатости поверхности исходных образцов и после их агитации в дистиллированной воде. Обработка и анализ АСМ-изображений осуществлялись с помощью стандартного программного обеспечения зондовых микроскопов компании NT-MDT и программы SPIP (Image Metrology).

Более чувствительны к появлению низкоразмерных и тонкопленочных образований на минералах методы, основанные на фиксации изменений свойств поверхностей в ходе формирования реагентного покрытия. Прежде всего к ним относится наноидентирование. Достаточно широкое распространение при изучении органических и полимерных покрытий приобрела атомно-силовая спектроскопия (ACC), являющаяся продолжением метода ACM и позволяющая исследовать локальные адгезионные свойства поверхности [18–20]. Основа метода — регистрация и анализ кривых отвода и подвода зонда (силовых кривых), отражающих изгиб балки в зависимости от расстояния между его вершиной и рассматриваемой поверхностью. В случае наличия в системе "зонд – поверхность" адгезионных явлений на кривых отвода появляется один или несколько резких одиночных или имеющих более сложную форму минимумов.

Изучение адгезионных свойств поверхности минералов осуществлялось в контактном режиме зондами CSG10 с Au-отражающим покрытием, резонансной частотой 8-39 кГц, силовой константой 0.01-0.50 Н/м и радиусом закругления иглы ~10 нм. Для расчета сил адгезии кремниевого зонда к минеральным поверхностям для каждого исследуемого образца в дистиллированной воде и растворе реагента собран экспериментальный массив силовых кривых со всей площади сканирования в определенных точках через равные промежутки времени. Такой способ сканирования позволяет в динамике фиксировать изменения, происходящие на достаточно большой площади образца (10-15 мкм<sup>2</sup>) и на сканах меньшего размера ( $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>). Принципиальная схема расположения точек на исследуемой поверхности приведена на рис. 1.



Рис. 1. Расположение точек на поверхности образца при измерении сил адгезии методом атомносиловой спектроскопии

Расчет сил адгезии  $F_a$  проводился на основании закона Гука (F=kd, где F — искомая сила отрыва зонда; k — константа жесткости зонда; d — отклонение (искривление) зонда при отрыве). Исследование состава поверхностного слоя новообразований реагента выполнялось методом ИК-фурье спектроскопии на спектрометре IR-Affinity (Shimadzu) с приставкой диффузного отражения (DiffuzIR, Pike Technologies) на плоскопараллельных образцах, использовавшихся для ACM-наблюдений, без их разрушения в диапазоне обратных длин волн 4000–400 см<sup>-1</sup> со спектральным разрешением 4 см<sup>-1</sup>. В качестве стандарта при регистрации спектральной кривой применялось стандартное зеркало, входящее в комплект приставки диффузного отражения. Спектры обрабатывались с помощью программного обеспечения IR Solution (Shimadzu).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ACM, исходные поверхности естественных сколов галенита достаточно гладкие и характеризуются низкими значениями среднеарифметической  $R_a$  (0.44 нм) и среднеквадратичной  $R_q$  (0.60 нм) шероховатости (табл. 1). Более высокие показатели  $R_a$  (2.24 нм) и  $R_q$ (2.86 нм) для халькопирита связаны со сложным рельефом поверхности аналитических шлифов с разнонаправленными царапинами от абразивных материалов и начальными проявлениями процессов вторичных преобразований минерала. В табл. 2 приводятся значения шероховатостей для области сканирования 2.5 × 2.5 мкм. Для остальных масштабов наблюдения выявленные тенденции сохраняются.

ТАБЛИЦА 1. Среднеарифметическая и среднеквадратичная шероховатости исходных поверхностей галенита и халькопирита и после агитации минералов в дистиллированной воде, нм

| Образец                               | Галенит |       | Халькопирит |       |
|---------------------------------------|---------|-------|-------------|-------|
|                                       | $R_a$   | $R_q$ | $R_a$       | $R_q$ |
| Исходный                              | 0.44    | 0.60  | 2.24        | 2.86  |
| После агитации в Н <sub>2</sub> Одист | 2.88    | 2.98  | 1.81        | 1.11  |

После контакта образцов с дистиллированной водой и высушивания на воздухе размер и плотность расположения новообразований на поверхности минеральных образцов также различаются (рис. 2a,  $\delta$ ). Размер большинства частиц, составляющих новообразованный слой на поверхности галенита, колеблется в диапазоне 23 - 25 нм. Одновременно с этим зафиксированы как более крупные, так и более мелкие новообразования. На халькопирите отмечен равномерный слой, состоящий из больших сферических частиц (40 - 60 нм). Отмеченные различия в морфологии поверхностных слоев сопровождаются разнонаправленным изменением параметров шероховатости. Формирование разнородных по размерам новообразований на галените вызывает огрубление его исходной поверхности с возрастанием значений  $R_a$  и  $R_q$  до 2.88 и 2.98 нм соответственно (табл. 1). В то же время более однородное строение вновь образованного слоя на халькопирите с плотным расположением частиц способствует выравниванию рельефа исходной поверхности, что выражается в снижении  $R_a$  и  $R_q$  до 1.81 и 1.11 нм соответственно.

| Пореруность  | Сила        | Игображение                   |  |
|--|-------------|-------------------------------|--|
| поверлюств   | адгезии     | пзооражение                   |  |
| Свежий скол:   |             |                               |  |
| в H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub> (исходная)                          | 0.07        | Рис. 3а                       |  |
| после агитации в H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub>                      | 0.02        | Рис. 3а                       |  |
| в растворе БКС без предварительной                                     | 0.19        | Визуально не отличается       |  |
| агитации в Н <sub>2</sub> О <sub>дист</sub>                            | 0.18        | от представленного на рис. За |  |
| Свежий скол в растворе БКС после                                       |             |                               |  |
| предварительной агитации в H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub> :          |             | <b>Duo</b> 5 <i>a</i>         |  |
| светлые области  | 0.42        | ГИС. 38                       |  |
| темные области   | 0.33        |                               |  |
| Естественная поверхность в H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub> (исходная) | 0.20        | Рис. 4а, б                    |  |
| Естественная поверхность в растворе БКС                                |             |                               |  |
| в начале наблюдения:   |             | <b>D</b> Ho 50                |  |
| светлые области  | 0.48        | Гис. <i>32</i>                |  |
| темные области   | 0.37        |                               |  |
| на заключительной стадии наблюдения                                    |             |                               |  |
| (после перегруппировки адсорбата):                                     |             | Due 5e                        |  |
| светлые области  | 0.55 - 0.69 | гис. зе                       |  |
| темные области   | 0.47        | 1                             |  |

ТАБЛИЦА 2. Силы адгезии кремниевых зондов к различным типам поверхности галенита, нН



Рис. 2. Характерные ACM-изображения поверхности галенита (*a*) и халькопирита (*б*) после агитации в воде и высушивания на воздухе при комнатной температуре

Полученные морфометрические параметры и особенности расположения новообразований на обоих минералах могут быть связаны с разным составом вторичных продуктов их преобразования. Согласно теоретическим расчетам и экспериментальным исследованиям [12–17], в близких к нашим экспериментам условиях на поверхности сульфидов могут формироваться элементная сера, различные оксидные, гидроксидные и карбонатные (гидрокарбонатные) соединения, а также полисульфиды металлов, металлодефицитные сульфиды и др. Формирование этих фаз варьирует в зависимости от состава исходного минерала (главным образом иона металла), а также pH и окислительно-восстановительных условий водной фазы. По данным рентгенофотоэлектронной и сканирующей туннельной микроскопии, последовательность образования новых фаз при окислении галенита существенно отличается от остальных сульфидов. На ранних стадиях поверхность образца обогащается оксидами (гидроксидами) и карбонатами свинца. Отмеченный для других сульфидных минералов металлодефицитный сульфидный слой не формируется [21, 22]. Интенсивность образования этих разнообразных соединений по-разному зависит от условий экспериментов настоящей работы, что приводит к формированию наблюдаемого морфологически неоднородного покрытия вследствие его фазовой неоднородности.

При окислении халькопирита, как и большинства Fe-содержащих сульфидов, формируется прилегающий к исходной минеральной поверхности металлодефицитный, обогащенный серой слой и перекрывающие его, более поздние оксидные и гидроксидные соединения трехвалентного железа с преобладанием последних [2, 16]. С такой относительной фазовой однородностью верхнего слоя продуктов окисления этого минерала, непосредственно доступного для ACM-изучения, вероятно, связана однотипность отмеченных на нем новообразований.

Существенным дополнением к информации, полученной при ACM-наблюдениях изменений микро- и наноморфологии поверхностей сульфидных минералов при окислении, служат данные ACC. Детальные *in situ* исследования трансформации поверхности свежего скола галенита в дистиллированной воде в течение 60 мин не позволили выявить на его поверхности какие-либо изменения, плоскости ступеней остаются гладкими, без новообразований (рис. 3*a*). По данным ACC, наблюдается снижение  $F_a$  зонда к поверхности минерала от 0.07 нН в первые моменты наблюдения (10 мин) (рис. 3*6*) до практически нулевых значений после 120 мин пребывания образца в воде (рис. 3*г*, табл. 2). На промежуточных этапах (60 мин) отмечается выполаживание минимума на силовых кривых, соответствующего моменту отрыва зонда от поверхности (рис. 3*в*).

Выявленные особенности могут отражать начальные стадии формирования новых поверхностных фаз. На рис. 3 и далее на аналогичных изображениях силовых кривых по оси абсцисс указано перемещение зонда при отводе (мкм), по оси ординат — значение сигнала на фотодетекторе Dfl (нА).



Рис. 3. АСМ-изображение свежего скола галенита после контакта с  $H_2O_{дист}$  в течение 60 мин (*a*) и силовые кривые отвода зонда от поверхности образца после взаимодействия с  $H_2O_{дист}$  в течение 10 ( $\delta$ ), 60 (*в*) и 120 мин (*г*). Стрелкой отмечен участок силовой кривой, отражающий адгезионные явления

Естественная поверхность кристаллов галенита имеет микрозернистую текстуру с хорошо развитыми ямками травления различной формы (до 1 мкм): от квадратной до практически ромбической (рис. 4*a*). Вследствие развития вторичных процессов окисления и карбонатизации края ступеней на поверхности имеют сложные зубчатые границы (рис. 4 $\sigma$ ), отличающиеся от острых и прямолинейных, характерных для свежих сколов (рис. 3*a*). Измеренная величина *F*<sub>a</sub> кремниевых зондов к такому типу поверхности существенно выше, чем в случае свежих сколов, и составляет 0.20 нН (табл. 2). Значения *F*<sub>a</sub>, полученные для обоих рассмотренных типов поверхности в дистиллированной воде, в дальнейшем приняты за референсные при анализе сил взаимодействия зондов с покрытием, формирующимся при адсорбции БКС.



Рис. 4. АСМ-изображения окисленной поверхности галенита с ямками травления (пояснения в тексте)

В [23, 24] указано, что БКС достаточно слабо взаимодействует с сульфидами без предварительного окисления их поверхности. Природа этого явления для галенита объяснена исходя из смешанного электронно-дырочного строения поверхности минерала. Одновременное присутствие участков с дырочной и электронной проводимостью обусловливает неравномерный, пятнистый характер распределения ксантогената на поверхности частиц галенита. Это заключение подтверждают результаты экспериментов по *in situ* изучению адсорбции БКС на свежем сколе галенита. При взаимодействии свежего скола галенита с раствором БКС в течение 60 мин на поверхности минерала новообразования не выявлены. Результаты АСС-измерений и анализ формы силовых кривых позволили предположить наличие тонких покрытий, топографически не разрешимых методом АСМ. Соответствующие явлениям адгезии участки силовых кривых имеют несколько минимумов, свидетельствующих о растяжении и последующем разрыве связывающихся с зондом молекулярных комплексов на поверхности. Измеренные величины  $F_a$ (0.18 нН) в этом случае выше значений, определенных для того же типа поверхности в воде (0.02 – 0.07 нН, табл. 2).

Прямыми наблюдениями адсорбции БКС на образце галенита после предварительной агитации в дистиллированной воде на его поверхности зафиксировано покрытие толщиной 100-120 нм (светлые участки на рис. 5a) и более темные участки с равномерным расположением углублений диаметром 40-120 нм (рис. 5a). Со временем доля светлых областей сокращалась с параллельным увеличением размеров углублений за счет их объединения и образования сложных извилистых форм (рис. 56). Через 60 мин на поверхности регистрировались отдельные крупные остаточные образования с латеральными размерами 150-300 нм, большей

частью локализованные на ступенях естественного скола. На рис. 5e показана поверхность галенита на заключительном этапе наблюдения (125 мин после погружения образца в раствор). Значения  $F_a$  зонда к темным и светлым областям составляют 0.33 и 0.42 нН соответственно (табл. 2). Сохранившиеся на поверхности новообразования, по всей вероятности диксантогенида, имеют округлую или неправильную форму и располагаются изолированно. Один из вероятных механизмов описанного преобразования реагентного покрытия — частичная десорбция слабо закрепленных фрагментов с переходом их обратно в раствор. В пользу этого предположения свидетельствует приуроченность сохранившихся новообразований к дефектным и энергетически выгодным для закрепления участкам поверхности (границы слоев роста, микротрещины и др.).



Рис. 5. *In situ* ACM-изображения последовательной трансформации участков поверхности галенита в растворах БКС: a-e — на свежем сколе после агитации в H<sub>2</sub>O<sub>дист</sub>; z-e — на естественной грани кристалла;  $\mathcal{K}$ , 3 — силовые кривые отвода зонда от ярких и темных областей на скане. Время наблюдения: 5 (*a*), 35 (*b*), 125 (*b*), 11 (*b*), 23 (*c*), 46 (*d*) и 52 мин (*c*)

При *in situ* наблюдении взаимодействия естественной поверхности кристаллов галенита с раствором БКС отмечено формирование более рельефного пятнистого покрытия с крупными одиночными округлыми новообразованиями, по всей видимости являющимися диксантогенидом, трансформирующимся на протяжении всего наблюдения (рис. 5e-e). Построение топографических профилей на разных этапах преобразования покрытия показало, что его толщина существенно выше, чем в предыдущем случае (150-200 нм). Значения  $F_a$  зонда к округлым светлым новообразованиям и к темным областям на изображениях, на которых присутствие реагента морфологически не очевидно, составляют 0.48 и 0.37 нН соответственно. Измеренные величины сопоставимы с определенными ранее для аналогичных участков поверхности свежего скола галенита при его взаимодействии с раствором БКС после агитации в  $H_2O_{дист}$  и существенно выше значений, полученных для исходных поверхностей, содержащих только продукты окисления минерала (0.20 нН, табл. 2).

Увеличение времени контакта образца с раствором БКС и перегруппировка элементов покрытия приводят к повышению  $F_a$  в зонах многослойных реагентных новообразований (яркие частицы на рис. 5*e*) до 0.69 нН и в наиболее темных участках этого изображения без видимых фрагментов адсорбированного реагента (до 0.47 нН, табл. 2). Последний факт предполагает присутствие на этих участках тонких пленок или отдельных новообразований реагента, не фиксируемых топографически методом АСМ. Силовые кривые, отвечающие обоим участкам, имеют более ярко выраженный минимум, характеризующий силы адгезии (рис. 5*e*, *ж*).

Прямое наблюдение адсорбции БКС на халькопирите показало, что основной рисунок поверхности формируется на начальных этапах наблюдения и остается неизменным при более длительном контакте минерала с раствором реагента. Округлые новообразования сохраняют взаимное расположение и размер на протяжении всего времени наблюдения (рис. 6).



Рис. 6. АСМ-изображения двух участков поверхности халькопирита в процессе взаимодействия с раствором БКС: участок 1, время взаимодействия 13 (*a*) и 46 мин (*б*); участок 2, время взаимодействия 19 (*b*) и 55 мин (*c*)

Полученные изображения хорошо согласуются с результатами наблюдений [4]. После промывания и высушивания образцов на поверхности галенита отмечается формирование сложного многослойного покрытия из новообразований неправильной формы (рис. 7a). В случае халькопирита диагностированы отдельные каплевидные новообразования диксантогенида, разделенные участками, свободными от крупных выделений адсорбата (рис. 76). Примечателен факт морфологического соответствия этих изображений и полученных непосредственно при контакте обоих минералов с раствором БКС. Доля поверхности халькопирита, содержащая новообразования реагента, составляет 57-63%, для галенита она возрастает до 83-89%.



Рис. 7. Характерные ACM-изображения поверхности галенита (*a*) и халькопирита (*б*) после взаимодействия с раствором БКС, промывания и высушивания

Данные ИК-фурье спектроскопии поверхностного слоя на галените (полосы поглощения с максимумами при 1020, 1110, 1360, 1450, 2920, 2850 см<sup>-1</sup>) указывают на присутствие в нем физически адсорбированных молекул диксантогенида. Отсутствие в ИК-спектрах полос, отвечающих химической форме адсорбции — ксантогенату свинца, связано с неразрушающим способом подготовки образцов и плотным, многослойным покрытием диксантогенида, перекрывающим формирующийся, главным образом на начальных этапах, слой ксантогената свинца. В составе новообразованного слоя на халькопирите с более редким расположением капель диксантогенида отмечены ксантогенат меди (полоса валентных колебаний связи C - O - C при 1200 см<sup>-1</sup>) и диксантогенид (валентные колебания связи  $C = S \sim 1020$  см<sup>-1</sup>).

## выводы

С использованием метода ACM на воздухе установлены принципиальные различия в морфологии слоев, формирующихся на поверхности халькопирита и галенита в результате агитации в H<sub>2</sub>O<sub>дист</sub> и взаимодействия с раствором БКС. Взаимодействие с раствором БКС с концентрацией 1 мг/л приводит к формированию на поверхности халькопирита отдельных каплевидных новообразований (предположительно, диксантогенида), разделенных протяженными участками с химически адсорбированным ксантогенатом меди. Основной рисунок расположения адсорбированных частиц реагента формируется на начальных этапах взаимодействия и впоследствии не меняется. В случае галенита наблюдается формирование сложного, многослойного покрытия из новообразований диксантогенида неправильной формы, практически полностью перекрывающего ксантогенат свинца. Площадь покрытия со временем сокращается, что связано с частичным переходом с поверхности в раствор слабо закрепленных фрагментов реагента. Изображения поверхности обоих минералов, полученные на заключительных этапах *in situ* наблюдения, морфологически близки к зафиксированным при съемке образцов на воздухе после промывки в дистиллированной воде и высушивания.

Показано, что комплекс ACM и ACC эффективен для фиксации и оценки тонких изменений на поверхности сульфидных минералов при окислении и адсорбции БКС. Установлено, что силы адгезии кремниевых зондов к поверхности свежего скола галенита в дистиллированной воде ниже аналогичных значений, полученных для предварительно окисленной поверхности минерала. Адсорбция БКС на галените сопровождается значительным повышением сил адгезии к формирующемуся реагентному покрытию. Увеличение измеренных значений наблюдается как на участках, ACM-изображения которых содержат пленку или отдельные фрагменты реагентов, так и на областях свободных от них.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Игнаткина В. А., Бочаров В. А., Каюмов А. А. Основные принципы выбора способов разделения полиметаллических концентратов с близкими свойствами сульфидных минералов // ФТПРПИ. — 2016. — № 2. — С. 140–154.
- Smart R. S., Amarantidis J., Skinner W. M., Prestidge C. A., La Vanier L., and Grano S. R. Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation, In Solid-liquid interfaces: macroscopic phenomena-microscopic understanding, Appl. Phys., 2003, Vol. 85. — P. 3–62.
- 3. Kim B. S., Hayes R. A., Prestidge C. A., Ralston J., and Smart R. St. C. Scanning tunneling microscopy studies of galena: The mechanism of oxidation in air, Appl. Surf. Sci., 1994, Vol. 78. P. 385–397.
- **4. Zhang J. and Zhang W.** Applying an atomic force microscopy in the study of mineral flotation, In Microscopy: Sci., Technol., Application and Education, 2010, Vol. 3. P. 2028–2034.
- Mikhlin Y. L., Karacharov A. A., and Likhatski M. N. Effect of adsorption of butyl xanthate on galena, PbS, and HOPG surfaces as studied by atomic force microscopy and spectroscopy and XPS, Int. J. Miner. Proc., 2015, Vol. 144. — P. 81–89.
- 6. Han C., Wei D., Gao Sh., Zai Q., Shen Ya., and Liu W. Adsorption and desorption of butyl xanthate on chalcopyrite, J. Mater. Res. and Technol., 2020, Vol. 9, Issue 6. P. 12654–12660.
- 7. Чантурия В. А., Брыляков Ю. Е., Копорулина Е. В., Рязанцева М. В., Бунин И. Ж., Хабарова И. А., Краснов А. Н. Современные методы изучения сорбции жирнокислотных собирателей на минералах апатит-штаффелитовых руд // ФТПРПИ. — 2014. — № 4. — С. 136–149.
- 8. Ducker W. A. and Senden T. J. Measurements of forces in Liquids using a force microscopy, Langmur, 1992, Vol. 8. P. 1831–1836.
- 9. Fa K., Jiang T., Nalaskowski J., and Miller J. D. Interaction forces between a calcium dioleate sphere and calcite/fluorite surfaces and their significance in flotation, Langmur, 2003, Vol. 19. P. 10523–10530.
- Lyles V., Serem W., Yu J., and Garno J. Surface characterization using atomic force microscopy (AFM) in liquid environments, Springer Series in Surface Sci., 2013, Vol. 51, No. 1. — P. 599–620.
- 11. Копорулина Е. В., Рязанцева М. В., Чантурия Е. Л., Журавлева Е. С. Адсорбция бутилового ксантогената на поверхности сульфидных минералов в условиях их предварительной обработки продуктами электролиза воды по данным АСМ и ИК-фурье спектроскопии // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 9. С. 49–59.

- Mikhlin Y. L., Romanchenko A. S., and Shagaev A. A. Scanning probe microscopy studies of PbS surfaces oxidized in air and etched in aqueous acid solutions, Appl. Surf. Sci., 2006, Vol. 252. — P. 5645-5658.
- De Giudici G. and Zuddas P. In situ investigation of galena dissolution in oxygen saturated solution: Evolution of surface features and kinetic rate, Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, Vol. 65. — P. 1381–1389.
- Wittstock G., Kartio I., Hirsch D., Kunze S., and Szargan R. Oxidation of galena in acetate buffer investigated by atomic force microscopy and photoelectron spectroscopy, Langmuir, 1996, Vol. 12. — P. 5709-5721.
- 15. Kim B. S., Hayes R. A., Prestige C. A., Ralston J., and Smart R. St. C. Scanning tunneling microscopy studies of galena: the mechanism of oxidation in air, Appl. Surf. Sci., 1994, Vol. 78. P. 385–397.
- Rosso K. M. and Vaughan D. J. Reactivity of sulfide mineral surfaces, Rev. Mineral. and Geochem., 2006, Vol. 61. — P. 557–607.
- 17. Chanturiya V. A. and Kondratiev S. A. Contemporary understanding and developments in the flotation theory of non-ferrous ores, Miner. Proc. and Extractive Metal. Rev., 2019, Vol. 40, No. 6. P. 390–401.
- **18.** Темкина Н. В., Филонов А. С., Яминский И. В. Силовая спектроскопия единичных макромолекул и их комплексов с использованием АСМ // Наноиндустрия. 2007. № 6. С. 26–29.
- **19.** Сафенкова И. В., Жердев А. В., Дзантиев Б. Б. Применение атомно-силовой микроскопии для характеристики единичных межмолекулярных взаимодействий методом атомно-силовой микроскопии // Успехи биол. химии. 2012. Т. 52. С. 281–314.
- 20. Лебедев Д. В., Чукланов А. П., Бухараев А. А., Дружинина О. С. Измерение модуля Юнга биологических объектов в жидкой среде с помощью специального зонда атомно-силового микроскопа // Письма в ЖТФ. — 2009. — Т. 35. — Вып. 8. — С. 54–61.
- Laajalehto K., Smart R. S. C., Ralston J., and Suoninen E. STM and XPS investigations of reactions of galena in air, Appl. Surf. Sci., 1993, Vol. 64. — P. 29–39.
- 22. Buckley A. N. and Woods R. An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of galena, Appl. Surf. Sci., 1984, Vol. 17, No. 4. P. 401–414.
- 23. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш. Влияние некоторых полупроводниковых свойств поверхности на взаимодействие ксантогената с галенитом // ДАН СССР. Сер. Физ. химия. 1960. Т. 132. № 2. С. 399–401.
- 24. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А. Влияние гетерогенности поверхности минералов на взаимодействие с флотационными реагентами. М.: Наука, 1965. 49 с.

Поступила в редакцию 12/IV 2021 После доработки 18/V 2021 Принята к публикации 24/V 2021