

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.73

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ПОВЕРХНОСТИ ХАЛЬКОПИРИТА И СФАЛЕРИТА ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ НАНОСЕКУНДНЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

В. А. Чантурия, И. Ж. Бунин, М. В. Рязанцева, И. А. Хабарова

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

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучено изменение состава поверхностных слоев и химического состояния атомов на поверхности халькопирита и сфалерита в результате воздействия высоковольтных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ). Установлены общие закономерности и выявлены отличия механизмов модифицирования поверхности и флотационных свойств сульфидов в процессе импульсных энергетических воздействий. Полученные данные подтверждены результатами исследований по влиянию МЭМИ на флотационные свойства халькопирита и сфалерита с целью повышения селективности разделения сульфидов.

Халькопирит, сфалерит, мощные наносекундные электромагнитные импульсы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, поверхность, флотация

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в последние годы стал универсальным методом анализа состава поверхностных слоев твердых тел глубиной до 5 нм и химического (валентного) состояния атомов в этих слоях [1, 2]. Применительно к изучению свойств поверхности сульфидных минералов данным методом экспериментально подтверждено высказанное в 50-х годах прошлого столетия предположение о том, что первичной стадией растворения и окисления сульфидов является переход катиона в раствор или оксидную фазу с возникновением дефицита металла в поверхностном слое [3, 4]. Это способствовало пересмотру представлений о механизмах безреагентной гидрофобизации и пассивации поверхности сульфидов [5].

Метод РФЭС, основанный на спектральном анализе фотоэлектронов, вылетающих из поверхностных наноразмерных слоев твердого тела под действием рентгеновского излучения,

Работа выполнена при поддержке грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (грант МК-1968.2012.5) и ведущих научных школ РФ “Научная школа акад. В. А. Чантурия” НШ-220.2012.5, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-05-00434-а).

представляет высокоэффективный аналитический инструмент для изучения механизмов химических и структурных преобразований поверхности материалов в процессах энергетических воздействий [6–8].

В [9] методом ИК-Фурье-спектроскопии исследован механизм воздействия МЭМИ на фазовый состав поверхностных новообразований, электрохимические, сорбционные и флотационные свойства халькопирита и сфалерита. Однако данный метод не позволяет в полной мере изучить весь комплекс химических преобразований как поверхности сульфидов, так и атомов химических соединений. В настоящей работе методом РФЭС проведены исследования не только состава, но и химического состояния атомов поверхностных слоев халькопирита и сфалерита, что позволило расширить представления о механизме химических реакций, протекающих на поверхности сульфидов при воздействии МЭМИ на увлажненные продукты.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на мономинеральных пробах халькопирита и сфалерита месторождения “Второе Советское” (Дальнегорское рудное поле, Приморский край) крупностью – 100...+63 мкм. Для определения валовых содержаний элементов в пробах исследуемых сульфидов (табл. 1) использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (прибор Varian Vista CCD Simultaneous ICP-AES).

ТАБЛИЦА 1. Химический состав проб халькопирита и сфалерита (содержание минорных примесей не указано), мас. %

Образец	Cu	Fe	Zn	S	Pb
CuFeS ₂	28.54	27.54	1.91	29.17	3.19
ZnS	0.29	4.08	> 50.00	29.30	6.61

Обработку минеральных проб высоковольтными наносекундными импульсами проводили на лабораторной установке УОМЭП-1 [10, 11]. Длительность импульсов 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 5–50 с (суммарная “доза” электромагнитного импульсного воздействия $5 \cdot 10^2$ – $5 \cdot 10^3$ импульсов). Перед обработкой образцы увлажняли дистиллированной водой при отношении Т : Ж = 5 : 1 для повышения эффективности электромагнитного импульсного воздействия [11, 12] и моделирования условий, приближенных к реальным технологическим процессам. После обработки МЭМИ пробы высушивали на воздухе при нормальных условиях и до проведения анализа содержали в разреженной атмосфере.

РФЭС-исследования проводили на электронном спектрометре Kratos Axis Ultra DLD, давление в аналитической камере не превышало 10^{-8} Па. Перед записью рентгеноэлектронных спектров для повышения достоверности результатов анализа пробы усредняли, из каждого образца отбирали среднюю пробу, минеральные частицы которой закрепляли на держателе при помощи двустороннего углеродного проводящего скотча для дополнительной компенсации поверхностного заряда. В качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовали линию $Al K_{\alpha}$ с энергией фотона $h\nu = 1486.6$ эВ, напряжение на трубке 15 кВ, ток эмиссии 10 мА.

Запись РФЭС-спектров осуществляли в режиме постоянной энергии пропускания анализатора, которая составила 160 эВ при записи обзорных спектров и 40 эВ при регистрации спектров внутренних электронных уровней основных элементов: Zn 2p, Cu 2p, Fe 2p, O 1s, C 1s.

Шкалу энергий связи ($E_{\text{св}}$) спектрометра предварительно откалибровали по положению пиков основных уровней Au $4f_{5/2}$ ($E_{\text{св}} = 83.96$ эВ), Ag $3d_{5/2}$ ($E_{\text{св}} = 368.21$ эВ) и Cu $2p_{3/2}$ ($E_{\text{св}} = 932.62$ эВ) в спектрах поверхности образцов элементарных стандартов (золота, серебра, меди); точность калибровки ± 0.03 эВ. Зарядку образца оценивали по спектрам углерода C $1s$ (284.5 эВ).

Для детального анализа химических состояний атомов применяли разложение спектров на индивидуальные составляющие по программе, учитывающей смешанную лоренц–гауссовскую форму пиков и площади под пиками с одновременной оптимизацией параметров фона, при этом использовали принцип минимизации числа полос, необходимых для описания экспериментального спектра. Погрешность определения положения пика составляла ± 0.01 эВ.

Влияние продолжительности предварительной электромагнитной импульсной обработки на флотационную активность мономинеральных образцов халькопирита и сфалерита оценивали по выходу минерала в пенный продукт в присутствии следующих реагентов: БКс (30 г/т), цинкового купороса (4 кг/т) и вспенивателя метилизобутилкарбинола (МИБК, 100 г/т) при $\text{pH} \approx 9.5$ (СаО). Флотационные опыты проводили в лабораторной флотационной машине с объемом камеры 20 мл на навеске минерала 1.00 г крупностью – 100 ... + 63 мкм. Время агитации с реагентами составило 1 мин, время флотации 2.5 мин. Среднеквадратичная ошибка измерений не превышала 5 %.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. При обсуждении результатов РФЭС использован разработанный в [7–9] подход к качественному и количественному анализу изменения структурно-химического состояния поверхности сульфидных минералов при энергетических импульсных воздействиях, связанный с предположением о стадийном изменении химического состояния атомов и фазового состава поверхностного слоя сульфидов в зависимости от продолжительности электромагнитного импульсного воздействия.

Анализ химического состояния атомов (меди, цинка, железа, кислорода и углерода) на поверхности сульфидов заключался в детальном изучении спектров электронных уровней Cu $2p$ (921–970 эВ), Zn $2p$ (1015–1050 эВ), Fe $2p$ (705–740 эВ), O $1s$ (525–545 эВ) и C $1s$ (275–295 эВ), что позволило количественно охарактеризовать фазовый состав поверхности минерала в зависимости от продолжительности электромагнитного импульсного воздействия.

Халькопирит. Рентгеновский фотоэлектронный спектр Cu $2p$ в области 925–960 эВ характеризуется наличием двух линий — Cu $2p_{3/2}$ (932.3 эВ) и Cu $2p_{1/2}$ (952.0 эВ), относящихся к химическому состоянию одновалентного иона Cu(I) [1, 2], или к металлической меди, так как состояния меди Cu⁰ и Cu¹⁺ практически не различимы в спектре Cu $2p$ [13]. Других форм нахождения меди в поверхностном слое частиц халькопирита не наблюдалось.

Разложение высокоинтенсивной компоненты дублета меди (Cu $2p_{3/2}$) показало наличие двух максимумов ($E_{\text{св}} = 932.0$ эВ, $E_{\text{св satf.}} = 933.0$ эВ), отвечающих состоянию меди в составе халькопирита [14]. Сравнение спектров Cu $2p_{3/2}$ до и после электромагнитного импульсного воздействия выявило их полную качественную и количественную эквивалентность для всех исследованных образцов, что свидетельствует об устойчивости атомов меди на поверхности халькопирита к процессам окисления [14], протекающим при обработке минеральных проб МЭМИ [9].

В спектрах Fe $2p_{3/2}$ атомов железа выделены четыре основные составляющие: доминирующая полоса ($E_{\text{св}} = 710.9$ эВ) относится к оксидам и гидроксидам железа, два максимума, лежащих в области меньших энергий связи ($E_{\text{св}} = 707.3–707.5$ эВ; $E_{\text{св}} = 708.4$ эВ), могут быть

отнесены к существованию полностью координированных, “объемных” атомов железа в структуре халькопирита, полоса в области 713.05 эВ связана с сульфатами [15].

Деконволюция спектров S 2p-уровня атомов серы показала наличие трех максимумов. Полосы с энергиями связи $E_{cb} = 161.3$ и 162.3 эВ отнесены к сульфид- (S^{2-}) и дисульфид- (S_2^{2-}) ионам соответственно, а линия при $E_{cb} = 164.0$ эВ однозначно связана с существованием элементной S^0 серы. Наличие слабовыраженного максимума $E_{cb} = 168.3$ эВ свидетельствует о присутствии атомов серы, связанной в сульфаты (железа) [7, 16].

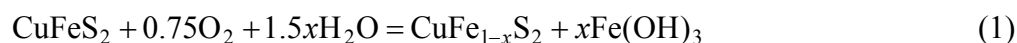
Из разложения спектров 1s уровня атомов кислорода на индивидуальные составляющие следует, что на поверхности халькопирита присутствуют связи O–Fe в составе оксидов (530.3 эВ) и гидроксидов (531.8 эВ) железа, а также O–H в составе поверхностной воды, включающей как свободную (“liquid like”) воду, так и H₂O в составе кристаллогидратов и гидратированных окси(гидроксидов) и сульфатов [17].

Полученные при анализе спектров РФЭС данные указывают на то, что электромагнитная импульсная обработка вызывает существенные изменения фазового состава поверхностных слоев и химического состояния атомов на поверхности частиц халькопирита (табл. 2, рис. 1).

ТАБЛИЦА 2. Изменение фазового состава поверхности халькопирита в результате воздействия МЭМИ, ат. %

N·10 ³ , имп	Fe 2p			S 2p				O 1s		
	(Fe-S) CuFeS ₂	CuFeS _{2,06}	Fe _x O _y +FeOOH	CuFeS ₂ (S ²⁻)	CuFeS ₂ (S ₂ ²⁻)	S ⁰	Fe _x (SO ₄) _y	Fe _x O _y	FeOOH	H ₂ O _{адс}
0	13.0	6.6	80.4	44.7	50.2	—	5.1	28.7	41.1	30.2
0.5	9.6	5.9	84.5	41.3	51.3	—	7.4	21.8	36.9	41.3
1.0	7.5	5.2	87.3	42.2	41.5	9.0	7.1	29.4	51.2	19.4
3.0	9.8	5.4	84.4	46.3	45.5	—	8.3	22.2	64.0	13.8
5.0	8.7	6.1	85.0	45.9	47.9	—	6.2	19.8	43.8	36.4

Так, при минимальном времени обработки ~ 5 с в спектре Fe 2p отмечено снижение концентрации (ат. %) атомов железа, связанного в сульфид, и вместе с тем увеличение компоненты спектра, отвечающей оксидно-гидроксидному состоянию железа ($E_{cb} = 710.0$ эВ). Это свидетельствует об окислении сульфида, предположительно, по реакции [14]



с образованием оксидов (гидроксидов) железа и железodefицитной обогащенной серой поверхностной фазы со стехиометрией CuFe_{1-x}S, что сопровождается увеличением гидратированности поверхностного слоя минерала (табл. 2).

Увеличение продолжительности импульсного воздействия до 10 с вызывало резкое увеличение поверхностной концентрации элементной серы ($E_{cb} = 164.0$ эВ) до 9 ат. %, формирование которой, по всей видимости, происходит за счет перегруппировки дисульфид-иона S₂²⁻ ($E_{cb} = 162.3$ эВ) [18] согласно следующей реакции:



При этом концентрация ионов S_2^{2-} на поверхности халькопирита снижалась в 1.2 раза: с 51.3 до 41.5 ат. % (см. табл. 2).

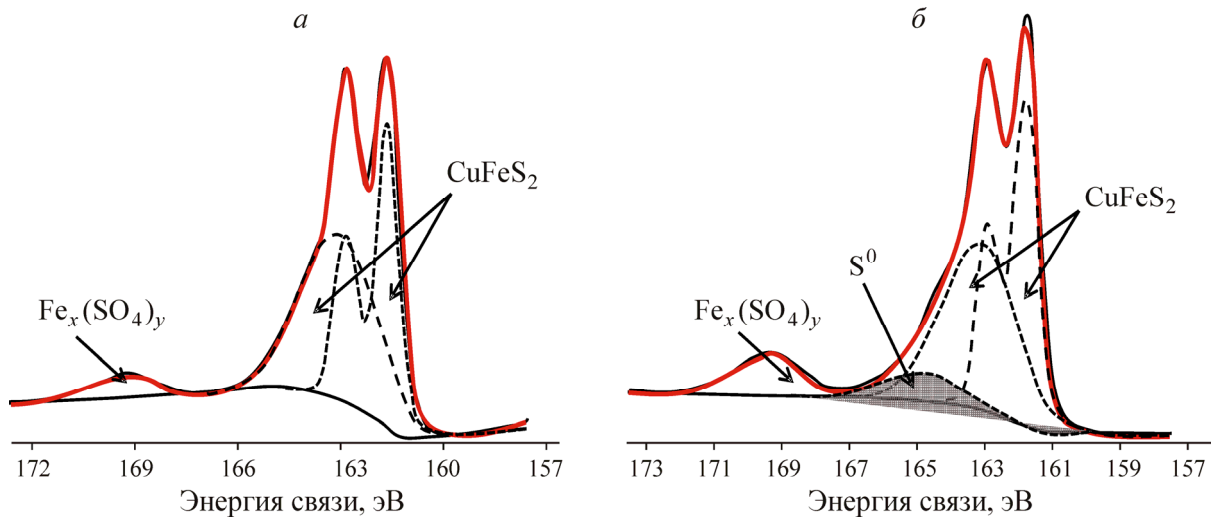


Рис. 1. РФЭС-спектр серы S 2p поверхности частиц халькопирита до (а) и после (б) обработки МЭМИ в течение 10 с

Анализ спектра 1s уровня кислорода показал снижение компоненты с энергией связи 533.1 эВ, относимой к поверхностной воде $H_2O_{адс}$, в 2.1 раза (с 41.3 до 19.4 ат. %), что указывает на дегидратацию поверхности минерала в процессе обработки МЭМИ (табл. 2, последний столбец).

С увеличением продолжительности импульсной обработки до 30 с происходило, по всей видимости, термическое [7, 19] удаление серы с поверхности халькопирита (S 2p-спектр удовлетворительно описывался без компоненты, относимой к состоянию элементарной серы с $E_{св} = 164.0$ эВ), также наблюдалась “сульфидизация” поверхности (увеличение “сульфидных” составляющих в спектрах 2p уровней серы и железа) и дегидратация поверхности минерала (табл. 2). Однако увеличение времени воздействия МЭМИ до 50 с вызывало рост гидратированности поверхности минерала: концентрация атомов кислорода (спектр 1s уровня кислорода), связанных с поверхностной водой, возросла в 2.6 раза (табл. 2).

Сфалерит. В табл. 3 и на рис. 2–4 представлены результаты исследований методом РФЭС изменения химического состава поверхностных слоев сфалерита до и после электромагнитной импульсной обработки.

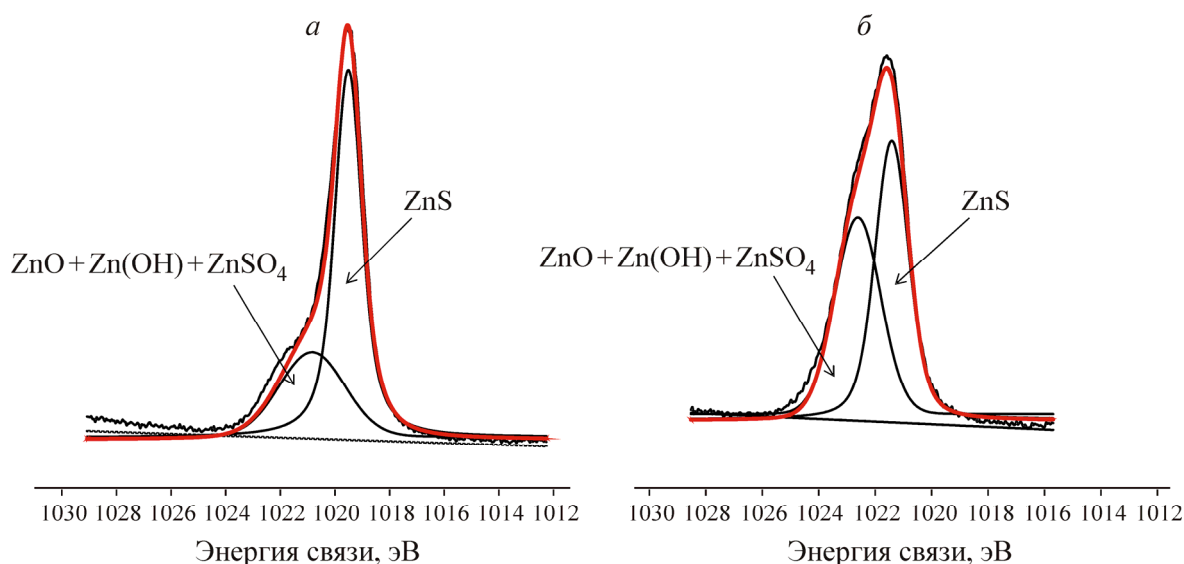
Как следует из результатов разложения 2p-спектра цинка, в спектрах Zn 2p_{3/2} присутствуют две компоненты с химическим (энергетическим) сдвигом порядка $\Delta E \approx 1.3$ эВ (рис. 2): первая компонента с энергией связи ~ 1021 эВ относится к ZnS [16, 20, 21], вторая с $E_{св} = 1022.5$ эВ — к окисленным соединениям цинка в составе поверхностного слоя сфалерита ($\Sigma ZnSO_4 + ZnO + Zn(OH)_2$) [21, 22].

При удовлетворительном совпадении экспериментального фотоэлектронного S 2p-спектра и его суммарной расчетной огибающей набора элементарных составляющих допускается присутствие на поверхности образца атомов связанной в сульфид серы, цинка ($E_{св} = 162.2 - 162.6$ эВ) [23], элементарной серы и (или) ее аллотропических модификаций типа (S_n^{2-}) [16].

По данным РФЭС, электромагнитное импульсное воздействие вызывало следующие изменения химического состояния поверхности сфалерита. В результате кратковременной (5 с) обработки МЭМИ в спектре 2p-уровня серы отмечено появление компоненты с энергией связи 166.8 эВ, относимой к сульфит-иону SO_3^{2-} [24] (табл. 3, рис. 3).

ТАБЛИЦА 3. Изменение фазового состава поверхности сфалерита в результате воздействия МЭМИ, ат. %

$N \cdot 10^3$, имп	Zn $2p_{3/2}$		S $2p$			O $1s$		C $1s$	
	(Zn-S) ZnS	Zn-O [(ZnO + Zn(OH) + Zn(SO ₄)]	ZnS	S _{2x-n-}	SO _x ⁻	Σ ZnO + ZnOH	H ₂ O _{пов.}	C _{пов. загр.}	Zn(CO ₃)
0	69.8	30.2	30.2	69.8	—	100	0	93.8	6.2
0.5	53.7	46.3	16.5	38.3	54.8	100	0	87.4	12.6
1.0	7.5	75.1	28.4	71.6	—	51.5	48.5	86.9	13.1
3.0	24.9	100	48.8	51.2	—	22.6	77.4	88.6	11.4
5.0	45.4	54.6	100.0	0.0	—	67.7	32.3	88.7	11.3

Рис. 2. РФЭС-спектр цинка $Zn\ 2p_{3/2}$ поверхности частиц сфалерита до (а) и после (б) обработки МЭМИ (5 с)

Как для образца сравнения (без обработки МЭМИ), так и для обработанного образца в спектрах $1s$ уровня кислорода выделены две компоненты с максимумами $E_{св} = 530.0 - 530.5$ эВ и $E_{св} = 532.0$ эВ, что указывает на существование оксидов ZnO и гидроксидов Zn(OH)₂ соответственно [17]. Увеличение продолжительности импульсного воздействия (≥ 10 с) приводило к изменению формы спектров — асимметричному уширению спектра с появлением выраженного плеча в области энергий связи 533 эВ, что свидетельствует о появлении в составе поверхностного слоя физически и (или) химически сорбированной воды (48.5 ат. %, табл. 3).

Для всех исследованных образцов в спектрах $1s$ уровня углерода можно выделить три компоненты с энергиями связей 285.0, 286.5 и 289.2 эВ. Первые две отвечают связям C—O, C=O в структуре углеводородных загрязнений поверхности [25], последняя относится к присутствию карбонатов цинка ZnCO₃ [1].

Анализ данных РФЭС показал, что в спектрах $2p$ уровня цинка и серы выявлено снижение “сульфидных” компонент в 1.3 раза (с 69.8 до 53.7 ат. %) и 1.8 раза (с 30.2 до 16.5 ат. %) соответственно (см. рис. 2). Вместе с этим идентифицировано формирование сульфитной формы

серы ($E_{св} = 166.8$ эВ), по всей видимости, за счет связывания с кислородом сульфидной и полисульфидной серы (табл. 3, рис. 3). Кроме того, по увеличению компоненты с энергией связи (в области 288.5–289.2 эВ) спектра $1s$ углерода с 6.2 до 12.6 % установлено увеличение концентрации атомов углерода, связанного в карбонат цинка (табл. 3).

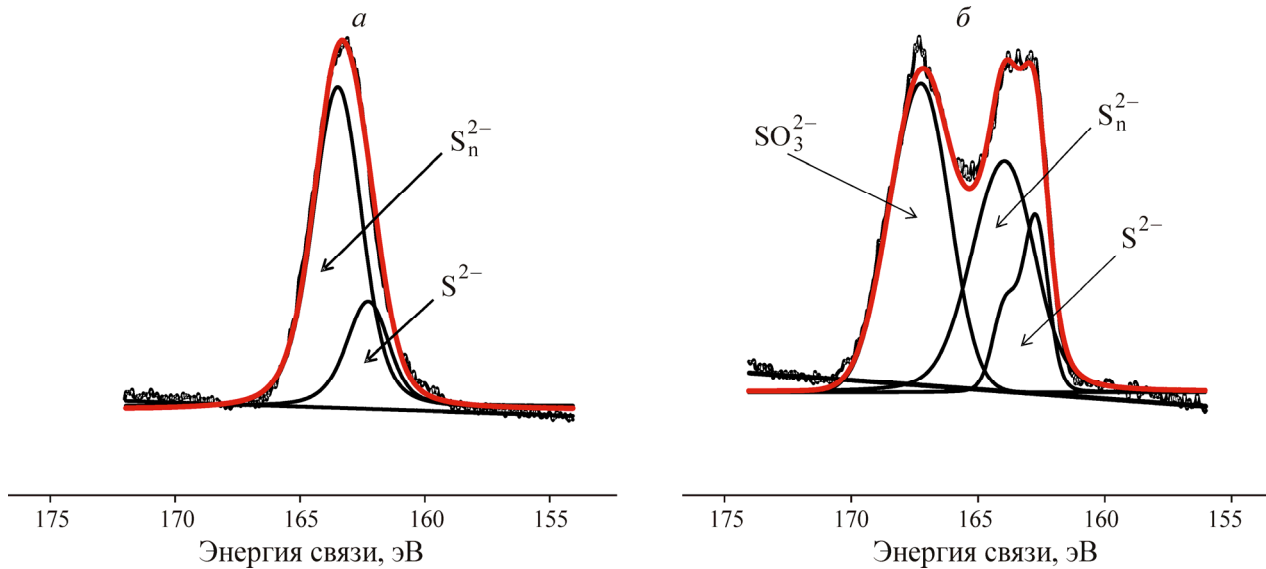


Рис. 3. РФЭС-спектр серы $S\ 2p$ поверхности частиц сфалерита до (а) и после (б) обработки МЭМИ (5 с)

В результате импульсной обработки в течение 10 с доля цинка, связанного в сульфид, снизилась с 53.7 до 7.5 % (табл. 3, 2-й столбец), а поверхностная концентрация атомов цинка, соответствующих его окисленным формам, возросла. Также обнаружены следующие изменения в профиле спектра $S\ 2p$ уровня: отсутствие компоненты с энергией связи 166.8 эВ, отвечающей состоянию SO_3^{2-} (рис. 3б), и увеличение составляющих спектра, относимых к сульфидной и элементной сере в 1.7 и 1.9 раза соответственно. Это, вероятно, может свидетельствовать о протекании реакции репропорционирования серы:



которая сопровождается восстановлением сульфитной SO_3^{2-} и окислением сульфидной S^{2-} серы с образованием дисульфид-иона S_2^{2-} .

Возможность протекания реакции (3) связана со свойством амфотерности серы (как химического элемента), а также с процессами ионизации и возбуждения энергетического состояния атомов поверхностного слоя минерала при воздействии излучений с высокой плотностью потока мощности электромагнитного поля [26], реализуемой в случае наносекундных МЭМИ [27, 28].

Электромагнитная импульсная обработка в течение 30 с вызывала увеличение гидратированности поверхности в 1.6 раза (табл. 3). Из разложения спектра $Zn\ 2p$ уровня следует, что весь цинк, находящийся в области сбора аналитической информации, связан с оксидами и гидроксидами. Анализ спектра $2p$ уровня атомов серы показал снижение поверхностной концентрации серы в состоянии S_n^{2-} с 71.6 до 51.2 % вследствие ее термического удаления и одновременное увеличение “сульфидной” составляющей спектра с 28.8 до 48.8 % (рис. 4).

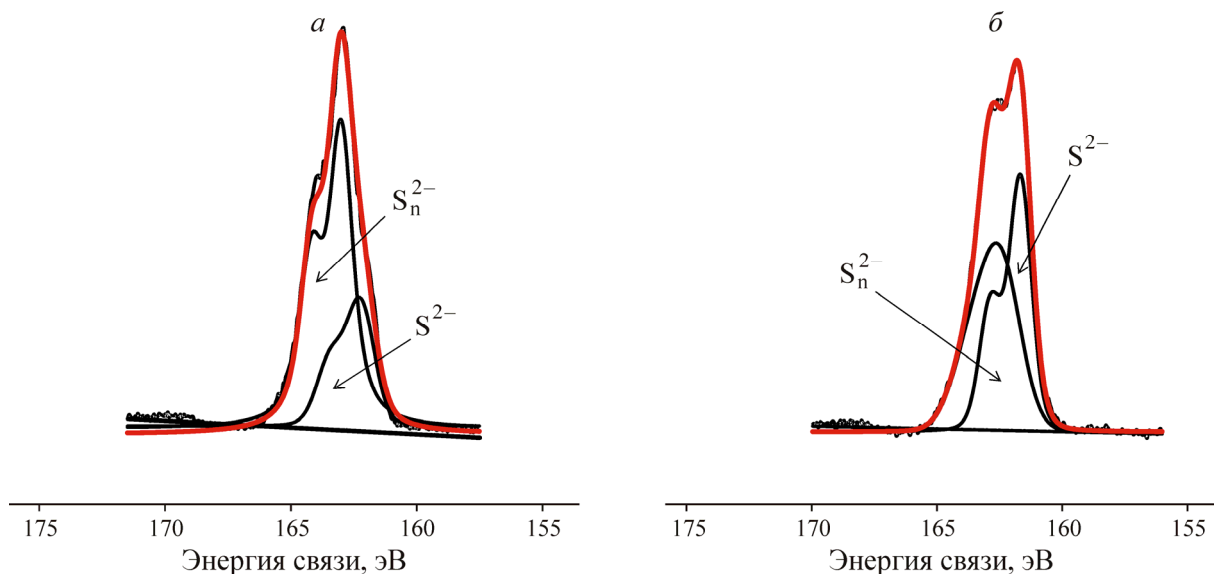


Рис. 4. РФЭС-спектр серы S 2p поверхности частиц сфалерита после обработки МЭМИ в течение 10 (а) и 30 с (б)

Увеличение продолжительности импульсного воздействия до 50 с, очевидно вследствие локального повышения температуры в местах неоднородности поверхности сульфида [29], вызывало удаление серы (S_n^{2-}) с его поверхности. Это подтверждается данными РФЭС, согласно которым вся сера (100%) и 45.5 % атомов цинка находятся в форме сульфида (см. табл. 3). По спектру 1s уровня кислорода выявлено снижение общей гидратированности поверхностного слоя минерала в 2.4 раза по сравнению с образцом, обработанным МЭМИ в течение 30 с.

В целом из анализа данных РФЭС следует, что кратковременная (~ 10 с) электромагнитная импульсная обработка способствует окислению поверхности халькопирита и сфалерита и формированию металлодефицитного, обогащенного серой поверхностного слоя сульфида ($CuFe_{1-x}S/Zn_{1-x}S$), оксидов и гидроксидов Me (Fe и Zn). Увеличение продолжительности импульсного воздействия до 30–50 с вызывало термическое удаление элементной (полисульфидной) серы и обновление (“сульфидизацию”) отдельных участков поверхности минералов.

Установлены отличия процессов модифицирования поверхности халькопирита и сфалерита при воздействии МЭМИ, проявляющиеся в особенностях трансформаций химических состояний поверхностных атомов серы и разнонаправленном изменении концентрации поверхностной воды от продолжительности электроимпульсной обработки.

Концентрация элементной серы S^0 на поверхности халькопирита увеличивалась скачкообразно от значений, соответствующих порогу обнаружения РФЭС (~ 1 ат. %), до 9 ат. % для образцов после импульсной обработки в диапазоне изменения времени воздействия МЭМИ 5–50 с, а с увеличением продолжительности обработки (≥ 50 с) — уменьшалась до уровня значений ниже предела определения.

Для сфалерита механизм преобразований химических форм поверхностной серы несколько иной: в результате кратковременного импульсного воздействия (~ 5 с) формируется метастабильный сульфит, который с увеличением времени обработки (≥ 10 с) видоизменяется (вследствие репропорционирования) при взаимодействии с атомами серы, связанными в сульфид, что приводит к формированию поли- и дисульфидной серы. Причем, несмотря на сравнительно высокую концентрацию полисульфида (ат. %) в измененном МЭМИ поверхностном слое ми-

нерала, величина его концентрации сопоставима с величиной, полученной для образца сравнения. Поэтому в случае сфалерита не следует ожидать значительного увеличения атомной концентрации цепочечных форм серы в результате электромагнитного импульсного воздействия.

Результаты РФЭС в целом подтверждаются данными УФ-спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu UV-1700, характеристические УФ-максимумы поглощения при 263 нм S^0 в гексане). Серу на поверхности минеральных частиц определяли фотометрическим методом по ее количеству, смытому гексаном с поверхности минеральных частиц. По данным УФС установлено, что в результате воздействия МЭМИ количество серы на поверхности сульфидных минералов в зависимости от режима электроимпульсной обработки увеличивалось на 10–55 %: для халькопирита на 10–33 % (рис. 5а), для сфалерита на 40–55 % (рис. 5б).

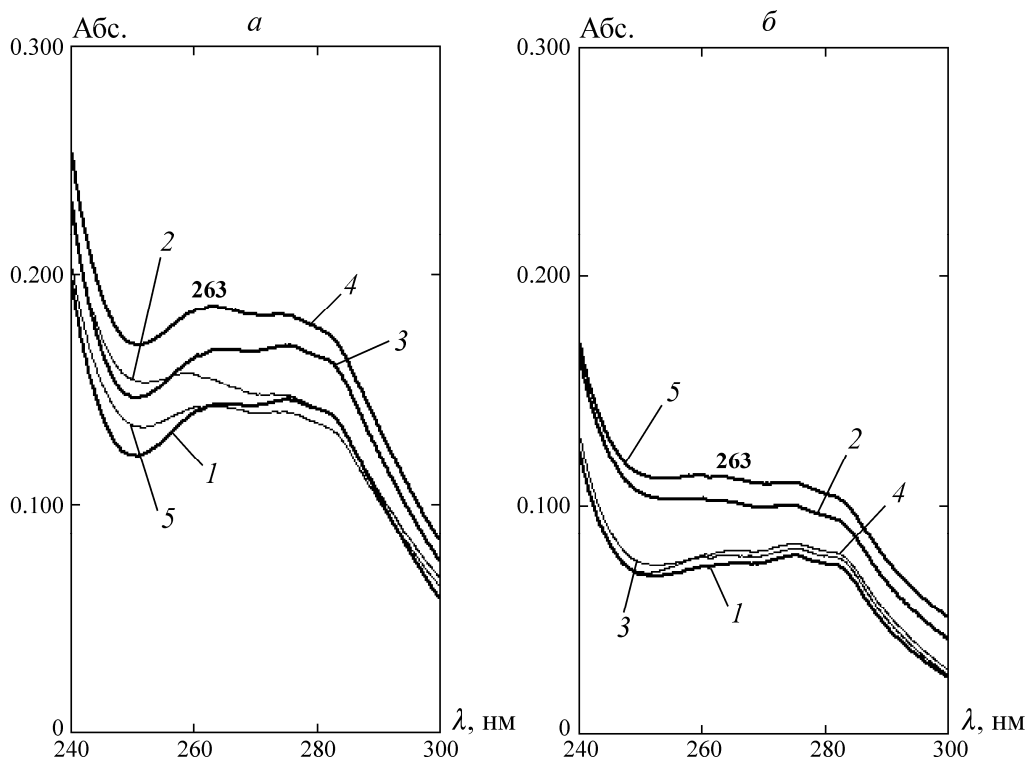


Рис. 5. УФ-спектры серы, смытой гексаном с поверхности частиц халькопирита (а) и сфалерита (б), до (1) и после воздействия МЭМИ: 2 — 10, 3 — 30, 4 — 50, 5 — 100 с

Флотационные свойства. В [9] для мономинеральной флотации халькопирита и сфалерита установлен и экспериментально обоснован оптимальный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки сульфидов (диапазон изменения времени воздействия МЭМИ от 5 до 30 с), при котором существенно (в среднем на 10–15 %) повышается флотуемость минералов (рис. 6, кривые 1 и 3) за счет изменения фазового состава поверхности, увеличения электродного потенциала и сорбционной активности минералов.

С целью повышения селективности флотационного разделения халькопирита и сфалерита изучали влияние МЭМИ на флотационные свойства минералов в присутствии реагента-депрессора сфалерита (сульфата цинка $ZnSO_4$) при $pH \approx 9.5$ (рис. 6, кривые 2, 4). Показано снижение флотуемости сфалерита в присутствии цинкового купороса в результате предварительной электромагнитной импульсной обработки минерала. Максимальная депрессия сфалерита достигалась при кратковременном импульсном воздействии (10 с): выход минерала в пенный про-

дукт снижался с 48 % (образец в исходном состоянии) до 25.7 % после обработки МЭМИ, т. е. более чем на 20 %. В тех же условиях флотации заметного влияния импульсной обработки на флотационную активность халькопирита не наблюдалось.

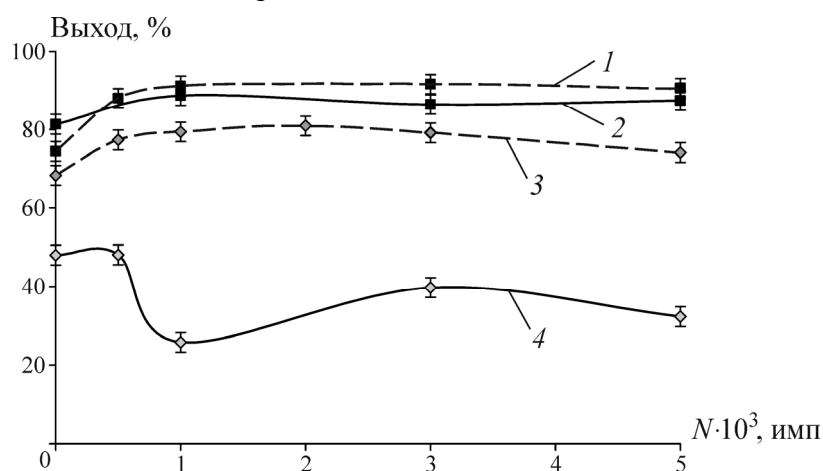


Рис. 6. Влияние воздействия МЭМИ на флотационные свойства халькопирита (1, 2) и сфалерита (3, 4) при pH 9.5 в присутствии БКс (1, 3) и его сочетания с ZnSO₄ (2, 4)

Данный эффект может быть объяснен на основе известной гипотезы о закреплении на поверхности частиц сфалерита гидрофильных тонкодисперсных осадков гидроксида цинка Zn(OH)₂ [30]. Обработка минеральных частиц наносекундными МЭМИ вызывала образование дефектов на поверхности сульфидов [10, 11, 31], что, по всей видимости, приводило к дополнительному закреплению гидрофильных соединений в местах дефектов и обуславливало депрессию сфалерита. Таким образом, обнаружено, что предварительная обработка халькопирита и сфалерита наносекундными электромагнитными импульсами и введение при флотации цинкового купороса приводят к повышению селективности разделения сульфидных минералов: Δε = 36 % без обработки МЭМИ, ~ 65 % — МЭМИ (10 с).

ВЫВОДЫ

1. Результаты исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии химического состава поверхностных слоев халькопирита и сфалерита до и после обработки высоковольтными наносекундными электромагнитными импульсами показали, что МЭМИ вызывает направленное стадийное химическое модифицирование поверхности минералов с формированием в течение первых 10 с обработки металлодефицитного, обогащенного серой поверхностного слоя сульфида (CuFe_{1-x}S/Zn_{1-x}S), оксидов и гидроксидов Me (Fe и Zn). Увеличение продолжительности импульсного воздействия до 30–50 с вызывает термическое удаление элементной (полисульфидной) серы и обновление поверхности минералов.

2. Установлены принципиальные отличия механизма преобразования поверхности халькопирита и сфалерита при воздействии МЭМИ, проявляющиеся в следующих особенностях изменения химических состояний поверхностных атомов серы: для халькопирита — образование элементной серы вследствие импульсной обработки минерала в течение 10 с и ее удаление с поверхности с увеличением времени обработки; для сфалерита — образование метастабильного сульфита в течение первых ~ 5 с обработки с последующим формированием поли- и дисульфидной серы.

Выявлена тенденция к изменению концентрации молекул воды на поверхности минералов в зависимости от продолжительности электромагнитной импульсной обработки — снижению

гидратированности поверхностного слоя халькопирита в результате воздействия МЭМИ в течение ~ 10–30 с и последующему росту концентрации молекул воды в поверхностном слое минерала с увеличением продолжительности импульсной обработки. Для сфалерита получена обратная зависимость.

3. Для мономинеральной флотации халькопирита и сфалерита установлено, что предварительная кратковременная (~ 10 с) обработка минералов наносекундными электромагнитными импульсами при подаче в процесс цинкового купороса приводит к активной депрессии сфалерита и существенному повышению селективности сульфидов за счет сорбции гидроксидов цинка на вновь образованных дефектах и трещинах сфалерита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Нефедов В. И.** Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник. — М.: Химия, 1984.
2. **Мазалов Л. Н.** Рентгеновские спектры. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
3. **Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш.** О влиянии электрохимического потенциала на распределение ксантогената на поверхности сульфидов // Докл. АН СССР. — 1958. — Т. 118. — № 3.
4. **Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш.** Об особенностях гидрофобизирующего действия кислорода на поверхность сульфидных минералов // Докл. АН СССР. — 1960. — Т. 135. — № 1.
5. **Михлин Ю. Л.** Состояние реальной поверхности и особенности кинетики растворения и окисления сульфидов металлов при взаимодействии с растворами кислот: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Красноярск, 2002.
6. **Строшков В. П., Кузнецов М. В.** Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изменения химического состава поверхностных слоев титанового сплава до и после электрохимической размерной обработки // Физика и химия обработки материалов. — 2008. — № 6.
7. **Чантурия В. А., Филиппова И. В., Филиппов Л. О., Рязанцева М. В., Бунин И. Ж.** Влияние мощных наносекундных электромагнитных импульсов на состояние поверхности и флотационные свойства карбонатсодержащих пирита и арсенопирита // ФТПРПИ. — 2008. — № 5.
8. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Филиппова И. В., Копорулина Е. В.** Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхности, сорбционные и флотационные свойства пирита и арсенопирита // ФТПРПИ. — 2011. — № 4.
9. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А.** Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхностных nanoобразований, электрохимические и сорбционные свойства халькопирита и сфалерита // ФТПРПИ. — 2012. — № 4.
10. **Чантурия В. А., Трубецкой К. Н., Викторов С. Д., Бунин И. Ж.** Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. — М.: ИПКОН РАН, 2006.
11. **Бунин И. Ж.** Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — М.: РГГРУ, 2009.
12. **Чантурия В. А., Гуляев Ю. В., Бунин И. Ж. и др.** Синергетическое влияние мощных электромагнитных импульсов и поровой влаги на вскрытие золотосодержащего сырья // Докл. АН. — 2001. — Т. 379. — № 3.
13. **Lee S. Y., Mettlach N., Nguyen N., Sun Y. M., and White J. M.** Copper oxide reduction through vacuum annealing, Appl. Surface Sci., 2003, Vol. 206, Issues 1–4.
14. **Mielczarski J. A., Cases J. M., Alnot M., and Ehrhardt J. J.** XPS characterization of chalcopyrite, tetrahedrite and tennantite surface products after different conditioning: 1. Aqueous solution at pH 10, Langmuir, 1996, Vol. 12.

15. **Jihua Gong.** The role of high molecular weight polyethylene oxide in reducing quartz gangue entrainment in chalcopyrite flotation by xanthate collectors: doctor of philosophy in materials engineering thesis, Edmonton, 2011.
16. **Wagner C. D., Naumkin A. V., Kraut-Vass A. et al.** NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, standard reference database 20, Vers. 3.4, Web version, 2000–2008, <http://srdata.nist.gov/xps>
17. **Knipe S. W., Mycroft J. R., Pratt A. R., Nesbitt H. W., and Bancroft G. M.** X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, No. 6.
18. **Schaufub Andrea G., Wayne Nesbitt H., Ilkka Kartio Laajalehto, Michael Bancroft G., and Rudiger Szargan.** Incipient oxidation of fractured pyrite surface in air, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1998, No. 96.
19. **Chanturiya V. A., Bunin I. Zh., and Kovalev A. T.** On the field emission properties of the sulfide minerals under high-power nanosecond pulses, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Physics*, 2007, Vol. 71, No. 5.
20. **Таусон В. Л., Бабкин Д. Н., Липко С. В., Лустенберг Э. Е., Пархоменко И. Ю., Пастушкова Т. М., Логинов П. Б., Логинов Б. А.** Распределение тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb) между сфалеритом и гидротермальным раствором и типохимизм поверхности сфалерита (данные РФЭС, ОЭС, АСМ) // *Геохимия*. — 2010. — № 1.
21. **Brion D.** Photoelectron spectroscopic study of the surface degradation of pyrite (FeS₂), chalcopyrite (CuFeS₂), sphalerite (ZnS), and galena (PbS) in air and water, *Appl. Surf. Sci.*, 1980, No. 5.
22. **Таусон Л. В.** Принцип непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях // *Докл. АН*. — 2009. — Т. 425. — № 5.
23. **Веремеенко М. Д., Соложенкин П. М., Нефедов В. И., Лупатов Г. Ю.** Изучение изменения поверхности сфалерита в процессе флотации методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Изв. АН Тадж. ССР, Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук*. — 1986. — № 2.
24. **Descostes M., Mercier F., Thromat N., Beaucaire C., and Gautier-Soyer M.** Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, No. 165.
25. **Khmeleva T. N., Georgiev T. V., Jasieniak M., Skinner W. M., and Beattie D. A.** XPS and ToF-SIMS study of a chalcopyrite-pyrite-sphalerite mixture treated with xanthate and sodium bisulphate, *Surface and interface analysis*, 2005, No. 37.
26. **Несмеянов А. Н.** *Радиохимия*. — М.: Химия, 1978.
27. **Черепенин В. А.** Релятивистские многоволновые генераторы и их возможное применение // *Успехи физ. наук*. — 2006. — Т. 176. — № 10.
28. **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.
29. **Chanturiya V. A., Bunin I. Zh., and 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.
30. **Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К., Янис Н. А.** *Теория и технология флотации руд*. — М.: Недра, 1980.
31. **Бунин И. Ж., Зубенко А. В., Копорулина Е. В.** Изучение влияния мощных электромагнитных импульсов с различными параметрами на процессы дефектообразования и разрушения сульфидных минералов // *ГИАБ*. — 2006. — № 2.

Поступила в редакцию 5/III 2013