

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7

### ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОФИЛЬНЫХ АЛМАЗОВ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ ПЕННОЙ СЕПАРАЦИИ

В. А. Чантурия<sup>1</sup>, Г. П. Двойченкова<sup>1</sup>, О. Е. Ковальчук<sup>2</sup>, А. С. Тимофеев<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Научно-исследовательское геологоразведочное предприятие АК "АЛРОСА" (ПАО),  
Чернышевское шоссе, 16, 678174, г. Мирный, Россия

Представлены новые результаты исследований структурно-химических свойств минеральных образований на поверхности гидрофильных природных алмазов, полученные методами рамановской, РФС и ОЖЕ-спектроскопии. С применением сканирующего электронного микроскопа Jeol-5610 и анализатора INCA исследованы морфологические особенности минеральных нанообразований. На основе изучения фазового состава неизвлеченных алмазов в процессе обогащения кимберлитовых руд установлено два типа минеральных образований на их поверхности: микрообразования в виде глобул силикатной природы < 1 мкм; образования, представленные нанопленкой на глубину более 5 нм, в виде силикатов. На исследуемых алмазах диагностированы силикаты тальковой группы, имеющие слоистую структуру и обуславливающие гидрофильность поверхности кристаллов

*Гидрофильность, минеральные образования, нанообразования, алмаз, спектроскопия, примеси*

На основе опыта работы обогатительных фабрик, перерабатывающих кимберлитовые руды, установлено, что основные потери алмазов представлены кристаллами крупностью – 5 мм. В указанном классе крупности алмазов концентрируется до 40–45 % общего количества кристаллов, что составляет более 15 % от стоимости товарной продукции [1, 2].

Учитывая значительный рост спроса на алмазы крупностью – 5 мм в различных отраслях промышленности за счет более высоких характеристик механических свойств и невысокой стоимости природных кристаллов по сравнению с синтетическими аналогами, проблема снижения их потерь в технологических процессах переработки алмазосодержащего сырья является достаточно актуальной.

В стандартных технологических схемах переработки кимберлитовых руд алмазы крупностью (–5+2) мм и (–2+0.5) мм извлекаются методами липкостной и пенной сепараций, основанных на использовании контрастности гидрофобно-гидрофильного состояния поверхности разделяемых компонентов [2, 3].

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований ОНЗ-5 под руководством академика РАН В. А. Чантурия.

Институтами ИПКОН РАН, “Якутнипроалмаз” и НИГП АК “АЛРОСА” в течение ряда лет выполнены исследования вышеуказанных процессов, результаты которых показали, что высокое содержание измененных минералов в кимберлитовых рудах приводит к образованию на поверхности кристаллов гидрофильных пленок, снижающих степень природной гидрофобности алмазов и, соответственно, увеличивающих (до 20–30 %) их потери [4–8]. При этом в качестве механизма закрепления минеральных образований на поверхности алмазов принят процесс кристаллизации, интенсивность которого обусловлена в первую очередь вещественным составом кимберлитовых руд и условиями их переработки [9, 10]. Выявлены значимые корреляционные связи между гидрофобными свойствами алмазов и суммой компонентов вторичных образований на их поверхности [5, 6].

Таким образом, для решения поставленной задачи снижения потерь алмазов класса – 5 мм необходим поиск технических решений по деструкции и растворению вторичных минеральных образований на их поверхности с целью восстановления гидрофобных свойств кристаллов перед процессами липкостной и пенной сепараций.

Для разработки эффективных методов разрушения поверхностных образований необходимо изучить их состав и формы закрепления [9]. Изучение этих факторов на природных алмазах, не извлекаемых в процессе пенной сепарации, представляет главную задачу в комплексе проводимых исследований.

#### **ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Для выполнения запланированных экспериментов в качестве объекта исследований принят процесс пенной сепарации алмазосодержащего сырья, а в качестве предметов исследований — алмазы, извлеченные из хвостов пенной сепарации, и минеральные нанообразования на их поверхности. Подготовка коллекции алмазов для последующих исследований осуществлена в два этапа:

— отбор кристаллов из хвостов пенной сепарации алмазосодержащего сырья различных месторождений;

— выделение из отобранных алмазов кристаллов, на поверхности которых имеются минеральные образования.

Диагностируемые поверхностные минеральные образования на алмазах характеризуются относительно небольшими размерами, резко отличаются от кристаллов алмазов по прочности и не могут быть эффективно исследованы методами классической микроскопии и электронной спектроскопии. Для изучения состава и структуры минеральных образований на поверхности алмазов применен комплекс методов рентгено-фотоэлектронной (РФС), ОЖЕ-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Задача исследований — установить особенности морфологии и химического состава минеральных примесей на гидрофильных участках поверхности алмазных кристаллов.

Количественный состав и структурные особенности исследуемых образований изучены с использованием методов оптической микроскопии, электронной микроскопии (Jeol-5610, Jeol-8800), рамановской микроскопии (RenishawInVia), микрорентгеноспектрального анализа (микроанализатор Superprobe JXA-8800R), рентгенофлуоресцентной микроскопии (Horiba XGT 7200), инфракрасной микроскопии (Bruker Hyperion 2000, 3000) и ОЖЕ-спектроскопии (PerkinElmer MOD 660). Химический состав минеральных примесей определен с помощью микроанализатора Superprobe JXA-8800R. Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) является одним из перспективных и современных методов спектральных исследований.

Эффект комбинационного рассеяния света на кристаллическом веществе проявляется относительно более выражено в сравнении с жидкими материалами. Изучение минеральных нанобразований на поверхности исследуемых алмазов проводилось с использованием конфокального рамановского микроскопа InVia фирмы RENISHAW, оснащенного программным пакетом Wire 3. Возбуждение колебаний решетки осуществлялось с помощью лазерного излучения с длиной волны 532 нм, при этом была выбрана дифракционная решетка 1800 1/мм и CCD-детектор. Рамановский спектрометр имел разрешение  $1-2 \text{ см}^{-1}$ . Точность волнового числа составляла не менее  $0.5 \text{ см}^{-1}$  и калибровалась с применением монокристаллического кремниевого стандарта. Спектры регистрировали с помощью объектива  $\times 50$ ,  $\times 20$  (Leica, Германия). Идентификация минеральных примесей на алмазах выполнялась с использованием библиотеки рамановских спектров RENISHAW и программного обеспечения под названием CrystalSleuth.

Эксперименты проведены в лабораториях ИПКОН РАН, института “Якутнипроалмаз” и НИГП АК “АЛРОСА” с использованием математической обработки полученных результатов и построением соответствующих графических зависимостей.

Основные положения методики экспериментальных работ заключались в следующем:

- на исследуемом алмазном кристалле выбирался и фиксировался фотографией под микроскопом участок поверхности, содержащий максимальное количество минеральных нанобразований;
- оценивалась степень гидрофильности выделенной поверхности по значению угла смачивания, определяемого методом сидящей капли, наносимой микрошприцем на поверхность алмаза. В качестве смачивающей жидкости использовали дистиллированную воду. Значение краевого угла смачивания рассчитано как среднее из не менее 3 значений, отличающихся не более чем на 5 % [11]. Для последующих исследований отбирались кристаллы, значения угла смачивания которых не превышали  $30-35^\circ$ ;
- гидрофильный участок поверхности, содержащий минеральные нанобразования, проходил стадии исследования с использованием вышеуказанных методов;
- анализ и обработка полученных результатов.

#### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Первый этап экспериментальных работ по исследованию алмазов указанных групп выполнен с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol-5610 с анализатором INCA. Полученные результаты показали, что гидрофильные участки поверхности кристаллов алмаза несовершенны по форме, имеют сколы и полости, в которых концентрируются полиминеральные образования. Значения угла смачивания на гидрофильных участках алмаза не превышали в среднем  $25-30^\circ$ .

На рис. 1 представлены фотографии отдельных кристаллов алмазов и гидрофильных участков их поверхности, содержащих минеральные образования.

На втором этапе исследований, с использованием специальной программы анализатора INCA, изучено распределение элементов на минеральных образованиях (рис. 2), внешний вид которых приведен на рис. 1.

Аналогичные фотографии получены при изучении минеральных образований на поверхности всех исследуемых кристаллов.

Исследование состава вторичных минеральных образований на поверхности алмазов проводилось путем сравнения эталонных инфракрасных спектров пропускания слоистых минералов с полосами примесей на алмазах. Химический состав примесей определялся методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием микроанализатора Superprobe JXA-8800R в ЦАЛ Ботубинской геологоразведочной экспедиции АК “АЛРОСА”.

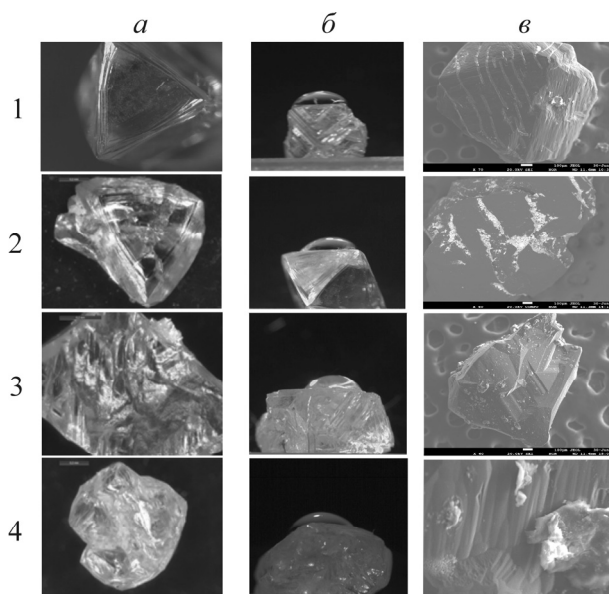


Рис. 1. Алмазные кристаллы (а), гидрофильные участки на отдельных гранях (б) и минеральные образования на их поверхности (в)

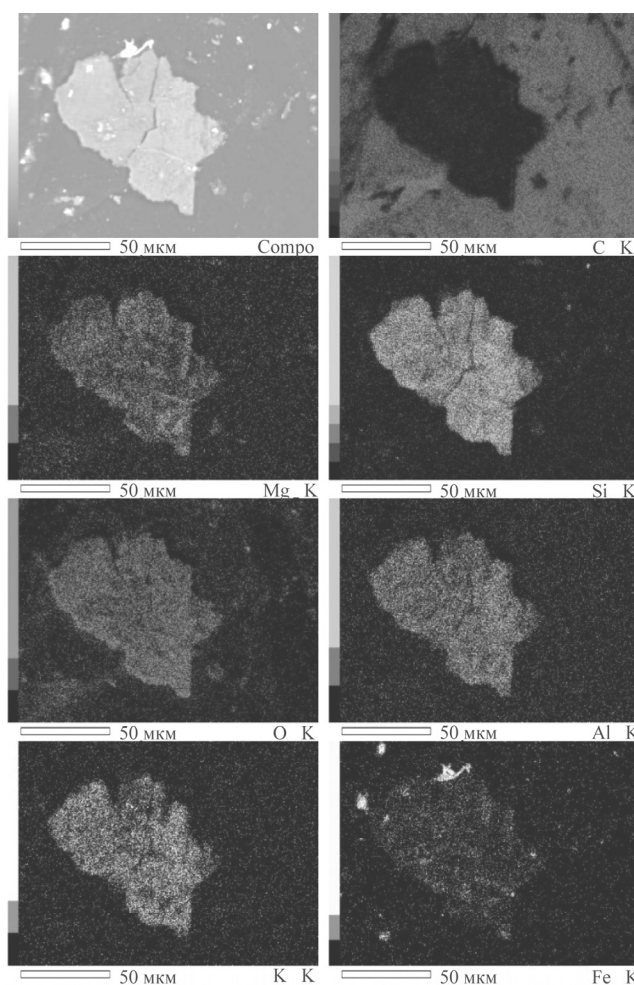


Рис. 2. Пример изображения распределения элементов (C, Mg, Si, O, Al, K, Fe) исследуемого минерального образования на поверхности природного алмаза

На основе анализа результатов исследований поверхности алмазов, извлеченных из хвостов пениной сепарации кимберлитов различного вещественного состава, установлена идентичность полученных спектрограмм (рис. 3). По характеру расположения линий в ИК-спектрах исследуемых алмазов идентифицировано наличие на поверхности силикатов, аналогичных тальку. При этом методом рентгеноспектрального анализа, выполненного на микроанализаторе Superprobe JXA-8800R, выявлено увеличенное содержание кислорода по сравнению со справочными данными.

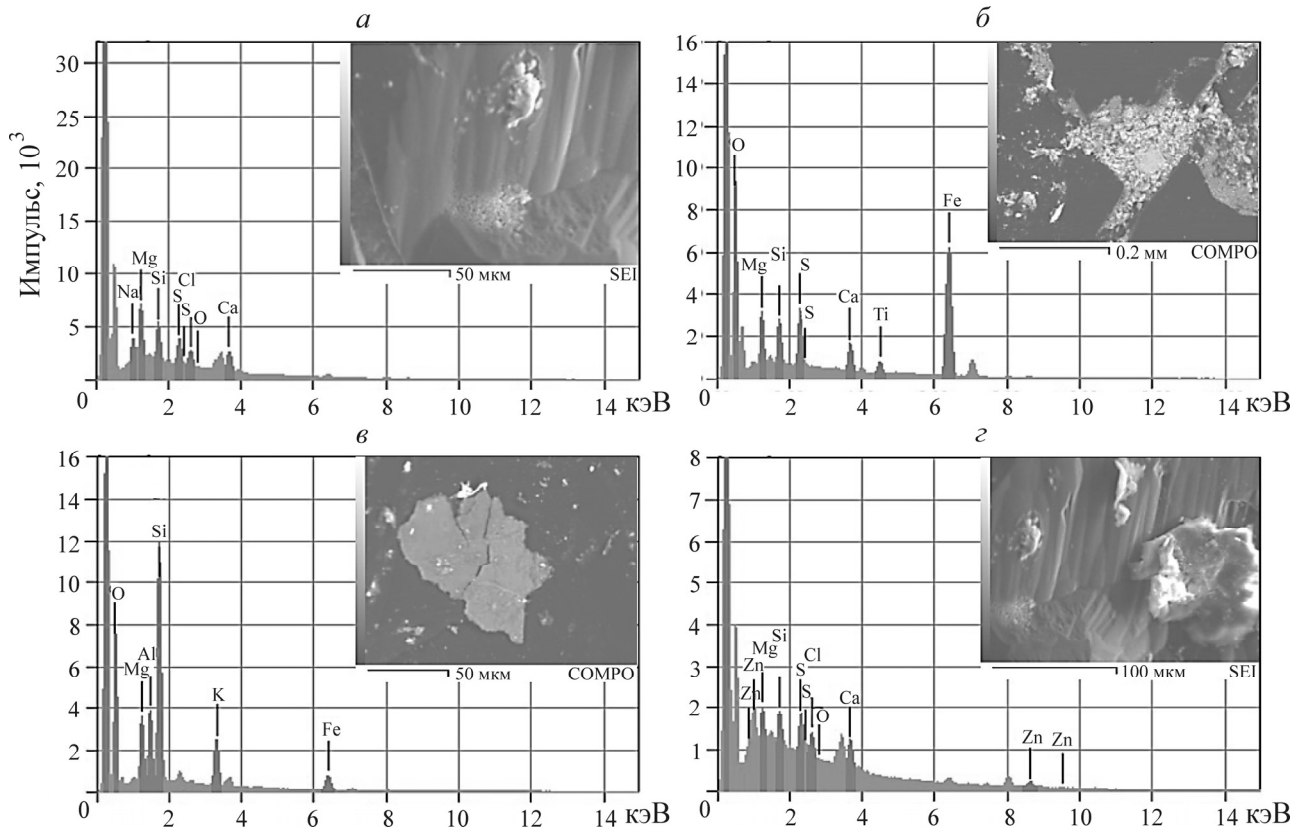


Рис. 3. Спектрограммы минеральных нанобразований на поверхности алмазов: а — № 1; б — № 2; в — № 3; з — № 4

Таким образом, особенностью силикатных минералов, диагностируемых в минеральных нанобразованиях на поверхности исследуемых алмазов, является наличие смектитовых слоев, содержащих группы ОН и кремнекислородных тетраэдров с  $Al^{3+}$ , обладающих нескомпенсированным поверхностным зарядом.

Кроме того, анализ приведенных спектров позволяет сделать вывод о близости элементного состава минеральных образований на поверхности гидрофильных алмазов, извлеченных из кимберлитов различного вещественного состава, что указывает на идентичность механизма их образования.

С учетом данных [2, 3] выполнен анализ и обработка результатов изучения поверхности исследуемых алмазов методом РФС и электронной ОЖЕ-спектроскопии (ЭОС) на установке mod 660 фирмы “Perkin Elter” с зондовым анализатором в отдельных характерных точках и площадках кристалла. Полученные данные позволили определить пределы толщины минеральных образований на поверхности алмаза и получить сведения об их элементном составе, приведенные в табл. 1, 2.

ТАБЛИЦА 1. Характеристика гидрофильных минеральных образований на поверхности исследуемых алмазов

Элементы, % атом.					Площадь распространения $S$ , %	Глубина проникновения $h$ , нм
Si	Fe	Mg	C	O		
1.1–6.4	2.7–5.8	0.9–8.1	44.5–82.5	12.9–36.2	70–75	180

ТАБЛИЦА 2. Структурно-химические особенности интегральной поверхности минеральных образований на глубине 50 Å

Поверхность, элемент	Энергия связи, эВ	Интенсивность, имп/с	Концентрация, ат. %	Соединение
C <sub>1</sub>	282.1	$1.1 \cdot 10^4$	4.0	SiC
C <sub>2</sub>	284.7	$1.3 \cdot 10^5$	70.8	C <sub>0</sub>
O <sub>1</sub>	530.3	$2.7 \cdot 10^4$	5.8	Oxides
O <sub>2</sub>	532.8	$4.8 \cdot 10^3$	1.0	Сорбированный
F	685.5	$4.5 \cdot 10^4$	3.6	CaF <sub>2</sub> + NiF <sub>2</sub> + MgF <sub>2</sub>
Mg	89.5	$9.6 \cdot 10^3$	4.5	Mg(OH) <sub>2</sub> + MgF <sub>2</sub>
Si <sub>1</sub>	100.1	$7.1 \cdot 10^3$	3.8	SiC
Si <sub>2</sub>	103.6	$2.1 \cdot 10^3$	1.1	SiO <sub>2</sub>
Ca	347.9	$4.6 \cdot 10^3$	0.6	CaF <sub>2</sub>
Fe	711.2	$4.0 \cdot 10^4$	3.0	FeOOH
Ni <sub>1</sub>	856.0	$2.9 \cdot 10^4$	1.4	Ni(OH) <sub>2</sub>
Ni <sub>2</sub>	858.2	$9.1 \cdot 10^3$	0.4	NiF <sub>2</sub>

Из анализа представленных данных видно, что на алмазах с гидрофильной поверхностью кислород связан в основном с гидроксидами железа, магния и никеля. При этом минеральные образования представлены пленкой, занимающей до 60 % площади алмазной поверхности в виде гидросиликатов Mg.

На рис. 4 представлены спектры поверхности гидрофильных алмазов, содержащей минеральные образования.

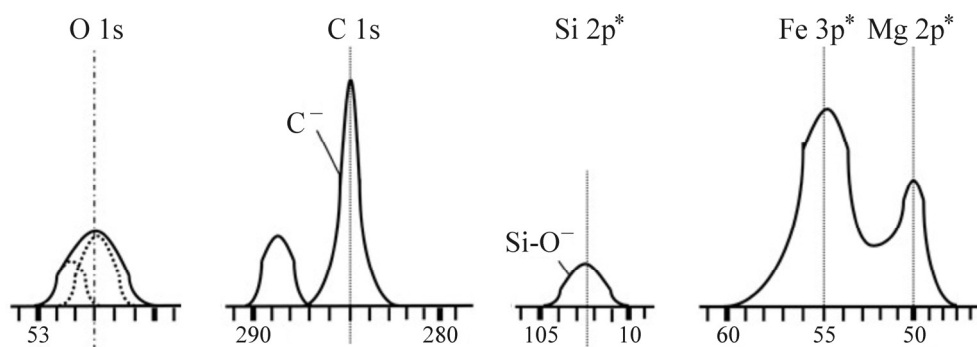


Рис. 4. Спектры РФС исследуемой части поверхности алмазов

Установлено, что вблизи главной линии углерода с энергией связи, равной 285 эВ, соответствующей чистому алмазу, постоянно фиксируются два других сигнала, характеризующие сорбированные алмазом кислородно-углеродные группировки. Расшифровка спектров показала, что гидрофильная часть поверхности алмазов покрыта устойчивым слоем карбонатов. При этом энергетическое расщепление линий основных электронов  $\Delta E$  (Si2p-Mg2s) составляет 13.4–13.6 эВ, что типично для магниевых силикатов тальковой группы.

Совокупность результатов выполненного методами РФС и ЭОС комплекса исследований позволяет утверждать, что степень гидрофилизации алмазов вследствие кристаллизации на их поверхности минеральных образований обусловлена их толщиной, площадью распространения, качественными и количественными показателями содержащихся в них диагностируемых элементов.

Для подтверждения полученных результатов и сделанных на их основе выводов о преимущественном содержании тальковых образований на гидрофильных участках поверхности алмазных кристаллов проведены дополнительные исследования с использованием метода ИК-спектроскопии. В спектрах основной массы исследуемых алмазов зафиксированы дополнительные к алмазным полосы в области 455, 670, 880, 1012, 1450 и 3670  $\text{см}^{-1}$  (рис. 5).

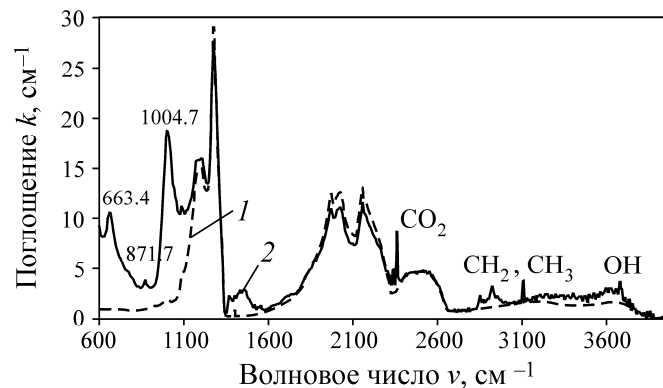


Рис. 5. ИК-спектр поглощения поверхности: 1 — алмазное поглощение; 2 — алмаза № 3 с минеральными образованиями (результат измерения)

Спектры силикатов, как правило, содержат один общий характерный признак, обусловленный двумя резкими полосами около 1000 и 500  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения в области 830–1250 и 500  $\text{см}^{-1}$  являются характеристическими для групп  $[\text{SiO}_4]_4$ . Слоистые силикаты обнаруживают одну интенсивную полосу у 1000  $\text{см}^{-1}$  и более слабые полосы 1111 и 900  $\text{см}^{-1}$ . Замещение Al на Mg и Fe вызывает смещение сильной полосы, например у мусковита 1028  $\text{см}^{-1}$ , флогопита 1006  $\text{см}^{-1}$ . Полосы в области от 900 до 1100  $\text{см}^{-1}$  (частоты валентных колебаний) и 430–460  $\text{см}^{-1}$  (частоты деформационных колебаний) относятся к Si-O связям. Частоты в области 3300–3800  $\text{см}^{-1}$  принадлежат валентным колебаниям OH-групп. Полосу 800–1000  $\text{см}^{-1}$  относят к OH-Me(Fe, Al).

Спектр талька имеет характеристическую полосу в области 1010  $\text{см}^{-1}$ , ответственную за колебания Si-O связи. В тальке состава  $\text{KMg}_3\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ , характеризуемом полной оккупацией октаэдрального слоя ионами  $\text{Mg}^{2+}$ , ионы  $\text{OH}^-$  предполагаются ориентированными точно перпендикулярно к слою. Все ионы  $\text{OH}^-$  равноценны, и может быть получена одна отчетливая растянутая полоса. Спектр талька может содержать три резких полосы при частотах 3677, 3662 и 3645  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы связывают с ионами  $\text{OH}^-$  в октаэдрических участках, оккупированных следующими сочетаниями атомов:  $3\text{Mg}$ ;  $2\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mg} + 2\text{Fe}^{2+}$ . Широкая полоса 3413  $\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям адсорбированной воды.

В ИК-спектрах исследуемых алмазов № 1 и № 2, приведенных на рис. 6, также зафиксированы резкие дополнительные полосы в области 670  $\text{см}^{-1}$ , 1010 и 3675  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся не к структурным дефектам кристаллов, а к минеральным примесям на их поверхности.

В ИК-спектрах поверхности алмаза № 4 отмечается широкая полоса с частотой 1090  $\text{см}^{-1}$ , что при наличии узких полос 513–475  $\text{см}^{-1}$ , при наличии полос с волновыми числами 696 и 780  $\text{см}^{-1}$  характерно для присутствия кварца. По наличию широкой полосы в области 1437 и узких полос с частотами 726 и 799  $\text{см}^{-1}$  диагностировано присутствие доломита.

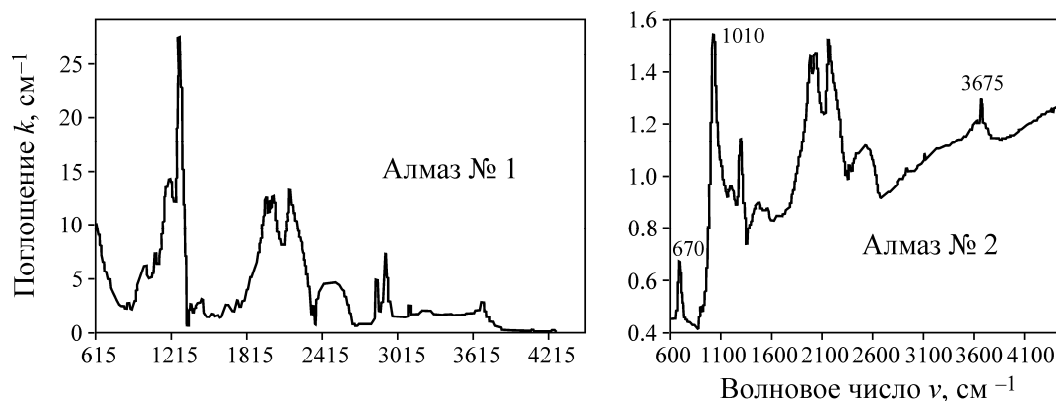


Рис. 6. ИК-спектры поглощения поверхности исследуемых алмазов с минеральными образованиями

Таким образом, на основании результатов анализа полученных ИК-спектров сделан вывод о силикатной природе основной массы исследуемых минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов.

Методом рамановской спектроскопии на поверхности алмазов зафиксированы единичные микрочерны кальцита, опала, доломита, рутила (рис. 7).

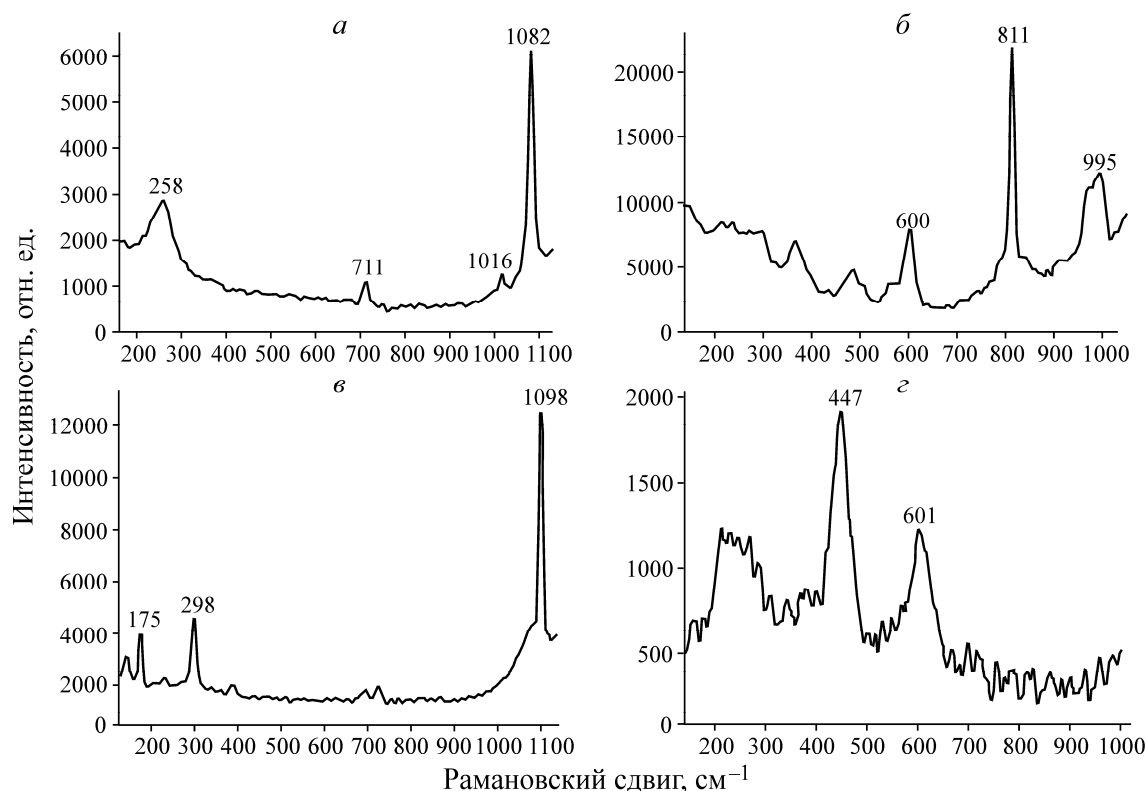


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния на поверхности исследуемых алмазов микрочерн: а — кальцита; б — опала; в — доломита; г — рутила

## ВЫВОДЫ

В результате изучения природных гидрофильных алмазов методами электронной сканирующей микроскопии, ОЖЕ-, рентгено-фотоэлектронной, рамановской спектроскопии установлено два типа минеральных образований на их поверхности:



— микрообразования в виде глобул силикатной природы  $< 1$  мкм, преимущественно расположенных на гранях и вершинах кристалла;

— образования, представленные нанопленкой на глубину более 5 нм, в виде силикатов, близких к тальковой стехиометрии при  $Mg/Si < 1$ .

На основе результатов минералого-аналитических исследований установлена идентичность изменения спектрограмм гидрофильных образований на поверхности исследуемых алмазов. По характеру расположения линий Si-O и OH<sup>-</sup> на спектрограммах поверхности основной массы исследуемых алмазов диагностировано наличие силикатов тальковой группы, а методом рентгеноспектрального анализа в составе практически всех исследованных поверхностных минеральных образований выявлено повышенное содержание кислорода и алюминия.

Обнаруженные минеральные образования оказывают существенную роль на состояние поверхности алмазных кристаллов в процессах их извлечения методами липкостной и пенной сепарации. Тальк-силикатные минералы имеют слоистую структуру, при которой существенная гидрофильность краевых участков частиц обусловлена наличием в его структуре ионов OH<sup>-</sup>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горячев Б. Е. Технология алмазосодержащих руд. — М.: МИСИС, 2010.
2. Чантурия В. А., Горячев Б. Е. Обогащение алмазосодержащих кимберлитов // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. — М.: Изд. дом “Руда и металлы”, 2008.
3. Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Трофимова Э. А. и др. Современные методы интенсификации процессов обогащения и доводки алмазосодержащего сырья класса –5 мм // Горн. журн. — 2011. — № 1.
4. Куренков И. И. О свойствах поверхности алмаза в связи с извлечением из руд // Труды Института горного дела им. А. А. Скочинского. — М.: Изд. АН СССР, 1957. — Т. IV.
5. Чантурия В. А., Трофимова Э. А., Диков Ю. П., Двойченкова Г. П., Богачев В. И., Зуев А. А. Связь поверхностных и технологических свойств алмазов при обогащении кимберлитов // Горн. журн. — 1998. — № 11 – 12.
6. Чантурия В. А., Трофимова Э. А., Диков Ю. П., Богачев В. И., Двойченкова Г. П., Миненко В. Г. Механизм пассивации и активации поверхности алмазов при переработке алмазосодержащих руд // Обогащение руд. — 1999. — № 3.
7. Дюкарев В. П., Калитин В. Т., Махрачев А. Ф., Зуев А. В., Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Трофимова Э. А., Бычкова Г. М. Разработка и внедрение электрохимической технологии водоподготовки при обогащении алмазосодержащих кимберлитов // Горн. журн. — 2000. — № 7.
8. Чантурия В. А., Трофимова Э. А., Двойченкова Г. П., Богачев В. И., Миненко В. Г., Диков Ю. П. Теория и практика применения электрохимического метода водоподготовки с целью интенсификации процессов обогащения алмазосодержащих кимберлитов // Горн. журн. — 2005. — № 4.
9. Стрикленд-Констэбл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации: пер. с англ. — Л.: Недра, 1971.
10. Двойченкова Г. П. Формирование минеральных образований на поверхности природных алмазов и метод их деструкции на основе электрохимически модифицированных минерализованных вод // ФТПРПИ. — 2014. — № 4.
11. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.