

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765

### ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАНТАЛИТА, КОЛУМБИТА, ЦИРКОНА И ПОЛЕВОГО ШПАТА

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

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

Представлены результаты комплексных экспериментальных исследований эффекта направленного изменения химического и фазового состава поверхности и повышения контрастности физико-химических, электрических и электрохимических свойств танталита, колумбита и циркона в процессе обработки минералов редких металлов кислым продуктом электролиза воды — анолитом ( $\text{pH} < 5$ ) и солянокислым раствором ( $\text{HCl}$ ,  $\text{pH} 3-3.5$ ). С применением РФЭ-спектроскопии, микроскопии высокого разрешения, химических и электрофизических методов вскрыт механизм структурно-химических преобразований поверхности танталита, колумбита, циркона и полевого шпата в процессе выщелачивания минералов кислыми растворами, заключающийся в активации процесса растворения железо- и силикатсодержащих пленок с поверхности минералов и интенсивном окислении атомов железа в поверхностном слое танталита и колумбита с переходом  $\text{Fe(II)}$  в  $\text{Fe(III)}$  и деструкции поверхности циркона с формированием кислородно-вакансионных дефектов типа  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2^0$  при воздействии анолита.

*Танталит, колумбит, циркон, полевой шпат, кварц, РФЭ-спектроскопия, микроскопия, физико-химические и электрические свойства, обработка минералов анолитом и раствором  $\text{HCl}$*

В России значительная часть запасов ниобия и тантала сосредоточена в эндогенных (коренных) месторождениях и содержится в бедных потенциально-промышленных рудах нетрадиционного типа [1, 2], характеризующихся низким содержанием редких металлов ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — от сотых до первых десятых долей процента в  $\text{Nb-Ta}$  рудах) и большим разнообразием примесей сопутствующих элементов, таких как фосфор, цирконий, железо, титан, редкие земли, стронций, барий, торий (щелочные метасамотиты с танталосодержащим пирохлором и колумбитом [2]) или бериллий, рубидий, цезий, олово (граниты и пегматиты).

Одной из актуальных и до сих пор нерешенных проблем обогащения ниобий-танталовых руд является получение кондиционных концентратов, пригодных для их дальнейшей химико-металлургической переработки, что обусловлено структурно-текстурными особенностями руд,

тонкой вкрапленностью и взаимным прорастанием минералов редких металлов. Кроме того, успешное флотационное выделение селективных концентратов затруднено, а подчас и невозможно из-за наличия на поверхности разделяемых минералов пленок оксидов и гидроксидов железа, нивелирующих их поверхностные физико-химические и сорбционные свойства. При флотации комплексообразующими собирателями (гидроксамовыми кислотами) определяющую роль играет валентность железа на поверхности минералов, поскольку константа устойчивости ( $\lg K$ ) гидроксамата трехвалентного железа существенно выше, чем двухвалентного — 11.4 и 4.8 соответственно [3].

В настоящей работе с целью изучения механизма направленного изменения состава поверхности и повышения контрастности физико-химических, электрохимических, электрических и механических свойств минералов редких металлов — танталита, колумбита, циркона и породообразующих минералов — кварца, полевого шпата, проведена обработка минералов и минеральных суспензий кислым продуктом электрохимической обработки воды — анолитом с  $\text{pH} < 5$ , обладающим высокой окислительной активностью в процессах выщелачивания и окисления поверхности минералов [4]. В сравнительных экспериментах использован раствор  $\text{HCl}$  ( $\text{pH} 3 - 3.5$ ), который применяется в известных способах подготовки Ta–Nb гравитационных концентратов к процессу флотации [1, 2].

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

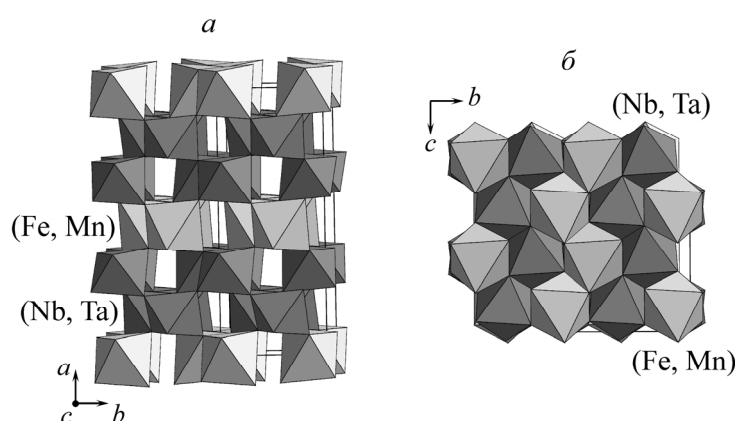
Исследования проводили на минералах редких металлов (идеальные формулы — танталит  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ ; колумбит  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$  — содержание основных элементов в колумбите без минорных примесей, мас. %: Nb — 71.8, Ta — 2.68,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  — 10.48, Fe(II) — 8.07, Fe(III) — 2.05, Mn — 9.22; циркон  $\text{ZrSiO}_4$ , мас. %: Zr+Hf — 63.88, Si — 9.66,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  — 1.08, Fe(II) — 0.62, Fe(III) — 0.46), выделенных из черновых гравитационных концентратов по гравитационно-магнитно-электрической схеме. Минералы вмещающих пород представлены кварцем (мас. %: Si — 91.32,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  — 0.35, Fe(II) — 0.22, Fe(III) — 0.13) и полевым шпатом (мас. %: Si — 70.57, Al — 10.58, K — 11.09, Na — 1.16, Ca — 0.67,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  — 0.92, Fe(II) — 0.52, Fe(III) — 0.40). Для определения валовых содержаний элементов в пробах исследуемых минералов использован метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (Varian Vista CCD Simultaneous ICP–AES).

В табл. 1 представлены данные о химическом составе минералов, полученные методом аналитической растровой электронной микроскопии. **Танталит** содержал незначительное количество примесей  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  (табл. 1), и в целом его состав отвечал ниобиевому манганотанталиту с формулой  $(\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}^{2+}_{0.15}\text{Fe}^{3+}_{0.05})_{1.00}(\text{Ta}_{1.15}\text{Nb}_{0.80}\text{Ti}_{0.03}\text{Sn}_{0.02})_{2.00}\text{O}_{6.00}$ . Зерна **колумбита**  $(\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}^{2+}_{0.08}\text{Fe}^{3+}_{0.01})_{1.00}(\text{Nb}_{1.79}\text{Ta}_{0.20}\text{Ti}_{0.01})_{2.00}\text{O}_{6.00}$  представлены мономинеральной фракцией –3 + 0.5 мм. Подавляющее большинство индивидов **циркона** крупностью –300 мкм из мономинерального концентрата содержали изоморфную примесь  $\text{Hf}^{4+}$  и гидроксильные группы; состав образцов описывался формулой  $(\text{Zr}_{0.85}\text{Hf}_{0.03})_{0.88}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_{3.52}(\text{OH})_{0.48}]$ .

Кристаллическая структура минералов группы колумбита относится к структурному типу брукита с искаженной плотнейшей упаковкой атомов кислорода вдоль оси  $a$  [5] (рис. 1). Катионы Nb, Ta и Fe, Mn занимают  $\frac{1}{2}$  октаэдрических пустот, образующих гофрированные колонки вдоль оси  $c$ . При этом вдоль оси  $a$  происходит послойное чередование двух (Nb, Ta)- и одной (Fe, Mn)-колонок [5]. Полупроводниковые минералы колумбит и танталит относятся к классу сложных оксидов с общей формулой  $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$  ( $\text{AB}_2\text{X}_6$ ), характеризуются  $n$ -типом проводимости и низкой поверхностной электропроводностью: колумбит —  $4.0 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , танталит —  $6.5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [6]. Коэффициент термоЭДС минералов  $\alpha_{\text{тЭДС}}$  (мкВ/град) — для колумбита 150 [6, 7], 125 [8], для танталита 20 [7, 8].

ТАБЛИЦА 1. Химический состав проб танталита, колумбита, циркона и полевого шпата, мас. %

Соединение	Танталит	Колумбит	Циркон	Полевой шпат	
				Микроклин – пертит	Микроклин
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24.3	68.8	—	—	—
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58.2	12.6	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	—	—	35.1	67.2	65.9
TiO <sub>2</sub>	0.6	0.3	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	0.5	0.0	—	—	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	60.9	—	—
HfO <sub>2</sub>	—	—	4.0	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	18.0	17.3
MnO	13.0	16.8	—	—	—
FeO	3.4	1.5	—	2.0	0.3
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	2.5	—
K <sub>2</sub> O	—	—	—	10.3	16.5
Nb/Ta	0.4	5.4	—	—	—
Zr/Hf	—	—	15.0	—	—

Рис. 1. Кристаллическая структура минералов группы колумбита-танталита (Fe, Mn)(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в аксонометрической (а) и bc (б) проекциях

Обработку тонкодисперсных минеральных проб анолитом (pH 3.5–3.7, Eh 800–950 мВ, концентрация растворенного кислорода ~24 мг/л) и раствором HCl (pH 3.5) проводили в течение 1 ч, затем жидкую фазу декантировали и анализировали на содержание ионов Fe, Mn и Si методами химического и атомно-адсорбционного анализов. Анолит получали в диафрагменном электролизере с анодом, имеющим оксидно-рутениевое покрытие, при объемной плотности тока  $I_v = 0.4–0.6$  А/л и времени электрохимической обработки воды 25 мин.

Состав и морфологию образцов изучали на полированных аншлифах и отдельных минеральных зернах методами аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ — низковакуумный растровый электронный микроскоп Jeol JSM 5610LV с энергодисперсионным анализатором INCA Oxford 450 и микроскоп LEO 1420VP – INCA Oxford 350) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ – АСМ, модульный сканирующий зондовый микроскоп Ntegra Prima, NT-MDT, Зеленоград). Аншлифы или частицы минералов фиксировали на двусторонний графитовый скотч и при необходимости на анализируемую поверхность образцов напыляли тонкий электропроводящий слой графита.

Детальное изучение особенностей микроморфологии поверхности минералов проводили методом АСМ в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре с использованием зондов (кантилеверов) средней жесткости (NSG10) с золотым отражающим покрытием, резонансной частотой  $\sim 240$  кГц и константой жесткости  $\sim 11.8$  Н/м; радиус закругления иглы составлял 10 нм. Для получения дополнительной информации в ряде случаев одновременно с АСМ-изображениями топографии поверхности образцов фиксировали изображения ее фазового контраста, обусловленного изменением фазы колебаний кантилевера ( $\Delta\theta$ ) при контакте иглы с различными по механическим свойствам участками поверхности. Шаг сканирования определяли выбором линейных размеров области сканирования и числом шагов  $256 \times 256$ . На каждом образце выделяли несколько характерных участков (обычно 2–3), на которых выполняли серию последовательных сканирований с уменьшением масштаба области сканирования — размера скана от 10–20 до 1–2 мкм.

Микроморфологию поверхности исходных и обработанных кислотными растворами минералов изучали как на полированных аншлифах, так и на естественных сколах. После обработки растворами образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при стандартных условиях, затем проводили микроскопические исследования.

Обработку и анализ АСМ-изображений выполняли с использованием программного обеспечения NOVA, ImageAnalysis 2.0 (NT-MDT, Россия) и программы SPIP 6.4.4 (Image Metrology A/S). Достоверность полученных результатов обеспечивали предварительным отбором изображений, наиболее полно отражающих особенности морфологии исходной поверхности минералов.

Для анализа фазового состава поверхности частиц минералов редких металлов использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения  $AlK_{\alpha}$  с энергией 1486.6 эВ при токе эмиссии 20 мА и напряжении на трубке 10 кВ; давление в аналитической камере не превышало  $10^{-8}$  Па). Шкалу энергий связи ( $E_{св}$ ) спектрометра предварительно калибровали по положению пиков основных уровней Au  $4f_{5/2}$  ( $E_{св} = 83.96$  эВ), Ag  $3d_{5/2}$  ( $E_{св} = 368.21$  эВ) и Cu  $2p_{3/2}$  ( $E_{св} = 932.62$  эВ) в спектрах поверхности образцов элементарных стандартов (золота, серебра, меди); точность калибровки  $\pm 0.05$  эВ. Для устранения эффекта зарядки образцов съемку спектров проводили с использованием нейтрализатора. Полученные спектры калибровали по энергии связи низкоэнергетической компоненты в спектре C  $1s$ -уровня электронов, адсорбированных на поверхности углеводородов, энергия связи которой принята равной 284.8 эВ. Вычитание фона неупругих потерь энергии электронов проводили по методу Ширли.

Запись РФЭС-спектров осуществляли в режиме постоянной энергии пропускания анализатора, которая составила 160 эВ при регистрации обзорных спектров и 40 эВ — при регистрации спектров внутренних электронных уровней основных элементов: Nb  $3d$ , Ta  $4f$ , Zr  $3d$ , Fe  $2p$ , Mn  $2p$ , O  $1s$  и Si  $2p$ . Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий — с шагом 0.05 эВ. Для получения качественной и количественной информации о составе поверхности минералов спектры индивидуальных линий элементов обрабатывали по стандартным процедурам с помощью программы Casa XPS. Подробное описание методики РФЭС-исследований поверхности минералов приводится в [9, 10].

Оценку эффективности обработки минеральных суспензий анолитом и солянокислым раствором проводили по интенсивности изменения физико-химических свойств жидкой фазы и электрохимических (электродного потенциала  $\varphi$ , мВ), электрических ( $\zeta$ -потенциала, мВ), электрофизических (электростатический потенциал поверхности Surface Potential  $V$ , мВ) и механических (микротвердость по Виккерсу  $HV$ , МПа) свойств минералов.

Электрохимические свойства минералов (бесточный электродный потенциал) измеряли методом потенциометрического титрования с одновременным контролем потенциала минерала и pH среды [6, 11]. Рабочие электроды изготавливали из отдельных зерен колумбита и танталита размером  $\sim 2$  мм, не содержащих видимых под бинокулярным микроскопом включений и дефектов. К каждому зерну токопроводящим клеем прикрепляли контактный провод, затем образцы заливали эпоксидной смолой EpoThin<sup>®</sup> (Buehler) и после затвердевания полученные шашки доводили до рабочего состояния с использованием специальных методов и оборудования для пробоподготовки (Labotom-3 — отрезной и RotoPol-35 — шлифовально-полировальный прецизионные станки). Окончательную полировку поверхности электродов выполняли с использованием поликристаллических паст MetaDi (Buehler), качество полированных поверхностей контролировали на оптическом микроскопе.

Минеральные электроды поочередно помещали в измерительную камеру объемом  $250 \text{ см}^3$  (с солянокислым раствором или анолитом) и проводили измерение изменений электродного потенциала  $\varphi$  от pH среды с помощью лабораторного электрохимического анализатора жидкости серии Мультитест ИПЛ-513. Электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод.

Измерения электрокинетического потенциала частиц минералов крупностью менее 10 мкм осуществляли методом динамического (электрофоретического) рассеяния света с помощью универсальной системы для изучения наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Измерения  $\zeta$ -потенциала проводили в дистиллированной воде, солянокислом растворе и анолите.

Количественные оценки электростатического потенциала поверхности естественных сколов танталита проводили на основе данных кельвин-зондовой силовой микроскопии (KPFM) [12, 13]. Применение двухпроходной методики зонда Кельвина позволяет существенно снизить влияние топографической составляющей на формирование картины распределения поверхностного потенциала [12–15]. Во время первого прохода фиксировался рельеф поверхности, а измерение распределения Z-составляющей градиента поверхностного потенциала по поверхности образца [12, 13] происходило при повторном проходе кантилевера, во время которого игла поднималась на расстояние  $\Delta z$  над образцом так, что  $\Delta z \sim 5 - 10$  нм. Для измерений методом зонда Кельвина использовали специальную подложку с заземлением, на которую помещался образец, и высоко разрешающие кремниевые АСМ-кантилеверы серии NSG10/TiN с проводящим покрытием из TiN со стороны иглы, резонансной частотой  $\sim 260$  кГц и константой жесткости 11.8 Н/м; радиус закругления иглы 35 нм.

Микротвердость образцов колумбита, танталита и циркона до и после обработки анолитом и солянокислым раствором определяли по методу Виккерса ( $HV$ , МПа) согласно ГОСТ-2999-75 (ISO 6507-1 : 2005) на микротвердомере ПМТ-3М, оснащенный фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2; нагрузка на индентор 100 г и время нагружения 10–15 с. Значение микротвердости по методу Виккерса вычисляли по формуле  $HV = (0.189P/d^2) \cdot 10^6$ , где  $P$  — нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н;  $d$  — среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка, мкм. Во всех проведенных экспериментах по измерению микротвердости минералов разность значений длин диагоналей отпечатка от вдавливания алмазного наконечника в поверхность аншлифов не превышала 3%. Подробное описание методики измерений микротвердости поверхности минералов приводится в [16, 17].

#### АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Аналитическая электронная микроскопия.** Танталит представлен крупным сростком ( $3 \times 2 \times 2$  см) короткопризматических кристаллов (рис. 2а), заключенным в блоковый кварц-микроклинный агрегат. Контакты с кварцем и микроклином четкие с индукционными поверхностями совместного роста. Танталит макроскопически черный с неровным изломом и металлоподобным блеском. Поверхность кристаллов местами покрыта побежалостью, по трещинам агре-

гата танталита наблюдались волосовидные прожилки, состоящие из полевого шпата и апатита. Отмечались сингенетические включения кварца и микроклина. Также имелись полости растворения полевого шпата. Визуально поверхность сколов танталита чистая, в то время как окружающие его кварц и микроклин покрыты пленками лимонита и дендритовыми корками гидроксидов марганца.

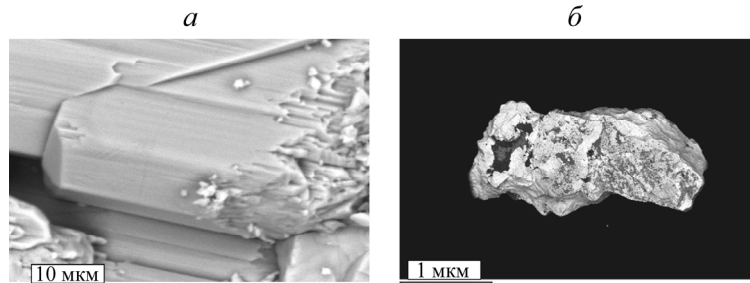


Рис. 2. Уплощенные короткопризматические кристаллы танталита (а) и изометричные зерна колумбита (б)

Колумбит макроскопически черный (рис. 2б), с коричневатым оттенком, излом неровный до мелкокорявистого, блеск металловидный. На отдельных зернах минерала — фрагменты кристаллической огранки. По данным РЭМ, колумбит содержал микроскопическую вкрапленность апатита (рис. 3а) и пересекался трещинами, заполненными кварцем и гидроксидами марганца (рис. 3б, в).

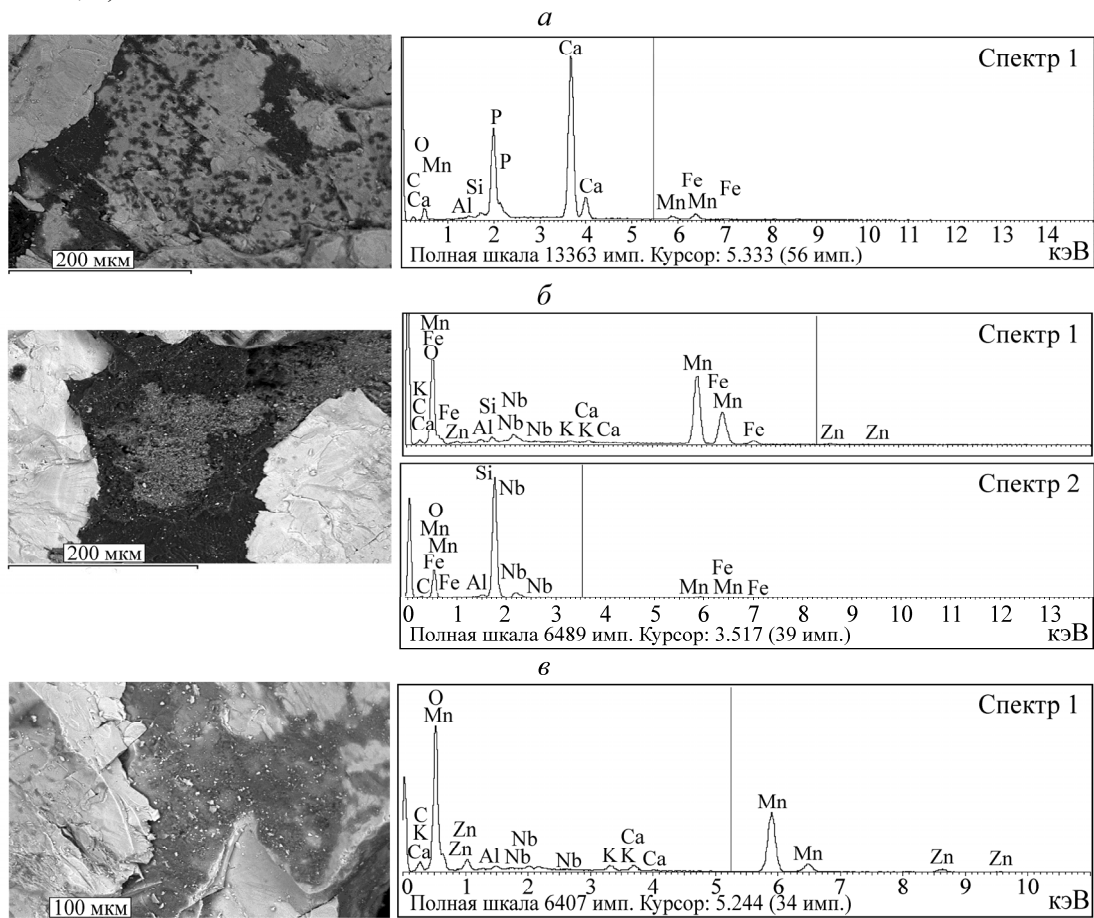


Рис. 3. Вкрапленность апатита (а) в колумбите; трещины, заполненные гидроксидами марганца и кварцем (б) и пленки гидроксидов Mn (в); рентгеновские спектры от апатита (а), кварца (б) и гидроксидов марганца (б), (в)

Циркон представлен отдельными ограниченными бипирамидальными индивидами размером ~300 мкм (рис. 4а), а также обломками более крупных кристаллов. На гранях кристаллов — пленки гидроксидов железа и марганца, отсутствующие на поверхностях сколов (рис. 4б). Зафиксированы отдельные случаи эпитактического нарастания торита (ThSiO<sub>4</sub>) на грани бипирамид циркона.

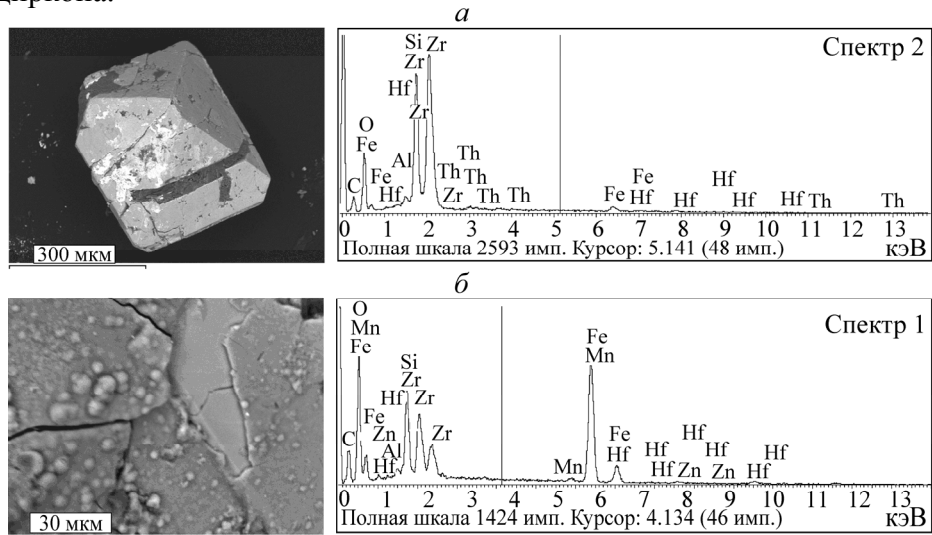


Рис. 4. Бипирамидальный кристалл циркона с нарастающим торитом (а) и железомарганцевой пленкой на гранях (б); рентгеновские спектры от микровключений торита (а) и поверхностной пленки (б)

Образцы кварца крупностью  $-3+0.5$  мм представлены двумя разновидностями. Зерна первой — мутные, желтоватые, округлых очертаний; второй — прозрачные, угловатые, с режущими краями и раковистым изломом, являющиеся осколками более крупных индивидов. Окраска зерен первой разновидности связана с гидроксидами железа, расположенными как в виде включений в объеме зерен, так и на их поверхности (рис. 5а). Зерна второй разновидности отличаются гораздо большей чистотой, окрашивающие гидроксиды железа локализованы в зонах трещиноватости крупных исходных зерен. Распределение этих более массивных и плотных пленок по поверхности частиц кварца менее равномерное. По всей видимости, первая разновидность представлена метасоматическим кварцем, а вторая — магматическим.

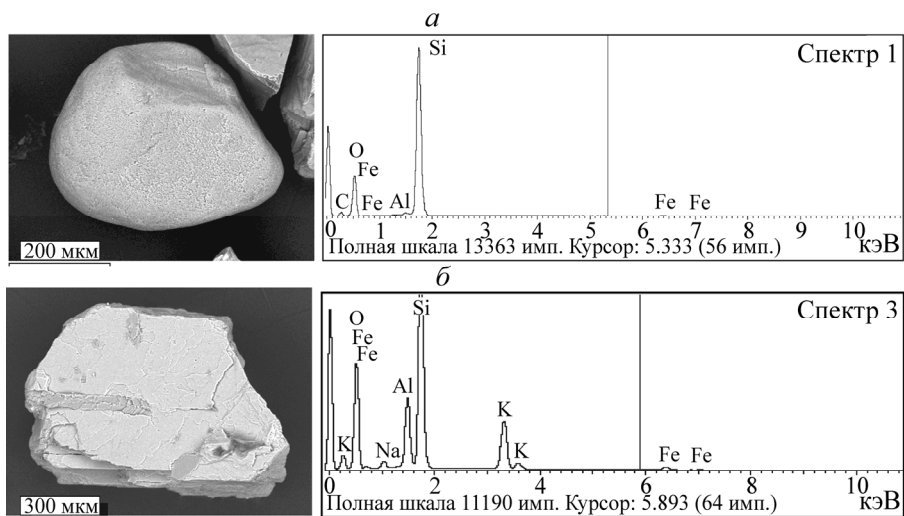


Рис. 5. Зерна кварца с пленкой гидроксидов железа (а) и полевого шпата (б); рентгеновские спектры от кварца (а) и полевого шпата (б)

Концентрат полевого шпата крупностью  $-1+0.3$  мм состоял из макроскопически мономинеральных таблитчатых спайных выколов различной прозрачности (от прозрачной до просвечивающей) (рис. 5б). Окраска минеральных частиц (от бесцветной до желтовато-коричневой) вызвана пленками ожелезнения различной толщины. По составу (табл. 1) минерал представлен микроклином с криптопертитовыми вростками альбита в соотношении 78/22 мол. %. Состав полевого шпата по площади отвечает исходному магматическому минералу  $(K_{0.78}Na_{0.22})(Al_{0.96}Si_{3.04})O_{8.02}$ . В то же время в пределах этой площади отмечены точки с составом  $K_{0.97}(Al_{0.94}Si_{3.06})O_{8.02}$ , характеризующим чистый микроклин. Вростки альбита настолько мелки, что их не удается выявить с помощью РЭМ.

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.** Обзорные РФЭ-спектры поверхности танталита, колумбита и циркона содержат характерные пики остовных уровней тантала, ниобия, циркона, железа, марганца, кислорода и кремния (табл. 2). Фотоэлектронный спектр уровня Ta 4f в составе колумбита и танталита характеризуется спин-орбитальным дублетом Ta 4f<sub>3/2</sub> и Ta 4f<sub>1/2</sub>, положения максимумов которого ( $E_{св} \sim 26.0$  и  $27.9$  эВ) соответствует пентаоксиду тантала Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [18]. Дублет Nb 3d ( $E_{св} = 207.0$  и  $\sim 208.9$  эВ) отвечает химическому состоянию Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [19].

ТАБЛИЦА 2. Изменение фазового состава поверхности танталита, колумбита и циркона в результате обработки минеральных проб раствором HCl и анолитом

Минерал	РФЭ-пик	$E_{св.}$ , эВ	Отнесение пика	Исходный	HCl	Анолит
				ат. %		
Танталит	Ta 4f	26.0	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54.9	55.9	56.8
		27.9		45.1	44.1	43.2
	Nb 3d	206.9	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58.7	58.1	60.6
		208.9		41.3	41.9	39.4
	Fe 2p	709.5	Fe(II)–O	34.4	23.8	5.0
		711.2	Fe(III)–O	52.3	58.3	36.7
713.2		Fe(III)–OH	13.2	18.0	58.4	
Колумбит	Nb 3d	207.1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	60.5	60.8	60.2
		209.9		39.5	39.2	39.8
	Fe 2p	709.5	Fe(II)–O	19.7	17.6	3.5
		711.2	Fe(III)–O	52.1	56.3	32.4
		713.2	Fe(III)–OH	28.2	25.8	64.2
	Mn 2p	640.2	Mn(II) MnO	57.0	65.8	60.5
		641.1				
		641.9	Mn(IV) MnO <sub>2</sub>	43.0	34.2	39.5
642.7						
Циркон	Zr 3d	183.0–183.1	ZrSiO <sub>4</sub>	56.7	58.9	56.6
		185.0–185.1		43.3	41.1	43.3
	Si 2p	101.7–102.1	ZrSiO <sub>4</sub>	39.3	35.1	30.2
		103.0–103.2	SiO <sub>2</sub> , Si–OH	60.8	64.8	69.8
	O 1s	531.1–531.3	ZrSiO <sub>4</sub>	49.9	32.6	45.6
		532.0–532.3	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	50.1	67.4	54.4



В спектре марганца Mn  $2p$  выделены следующие максимумы:  $E_{\text{св}} \sim 640.2, 641.1, 641.9, 642.6, 643.6$  эВ. Первые два отнесены к состоянию MnO, т.е. Mn(II), последующие — Mn(IV) [20]. Спектр Fe  $2p_{3/2}$  аппроксимирован с использованием параметров согласно [21] и выделено три составляющих: полоса 709.5 эВ относится к  $\text{Fe}^{2+}$ , связанному с кислородом; полосы 711.2 эВ и 713.3 эВ обусловлены  $\text{Fe}^{3+}$  в окисном и гидроокисном состоянии соответственно.

В РФЭ-спектре Zr  $3d$  идентифицированы две компоненты, энергии связи которых  $E_{\text{св}} \sim 183.0$  и 185.1 эВ характерны для атомов циркония в структуре  $\text{ZrSiO}_4$ . В спектре Si  $2p$ -электронов выделяли два химических состояния кремния [22, 23]: кремний в составе циркона  $E_{\text{св}} = 101.7-102.1$  эВ и атомы Si, связанные в химические состояния  $\text{SiO}_2$  и Si-OH ( $E_{\text{св}} = 103.0-103.2$  эВ). Полоса O  $1s$ -уровня атомов кислорода в исследованных образцах циркона может быть представлена в виде суперпозиции двух компонент, соответствующих трехкоординированному кислороду в структуре  $\text{ZrSiO}_4$  с  $E_{\text{св}} = 531.1-531.3$  эВ, и атомами кислорода в составе дефектных группировок типа  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2^0$  с  $E_{\text{св}} = 532.0-532.3$  эВ [22] (табл. 2).

Анализ РФЭС-данных показал, что обработка минералов редких металлов как раствором HCl, так и анолитом не оказывала существенного влияния на химическое состояние атомов тантала, ниобия и циркония в составе минералов (табл. 2). Основной эффект от физико-химического воздействия кислых растворов на валентное состояние атомов минеральной поверхности проявлялся в процессах окисления атомов железа с переходом Fe(II) в Fe(III) для колумбита и танталита (рис. 6) и деструкции поверхности циркона с образованием кислородно-вакансионных дефектов (рис. 7).

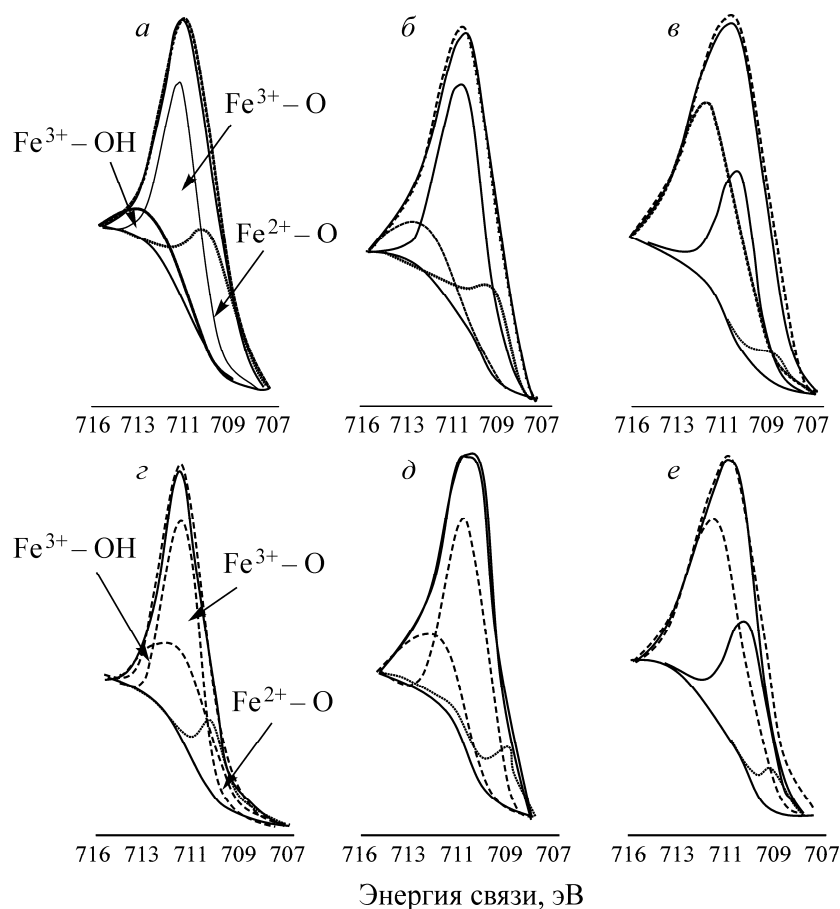


Рис. 6. РФЭ-спектры Fe  $2p$ -уровня железа поверхности частиц танталита (а–в) и колумбита (z–e) до (а), (z) и после обработки раствором HCl (б), (д) и анолитом (в), (e)

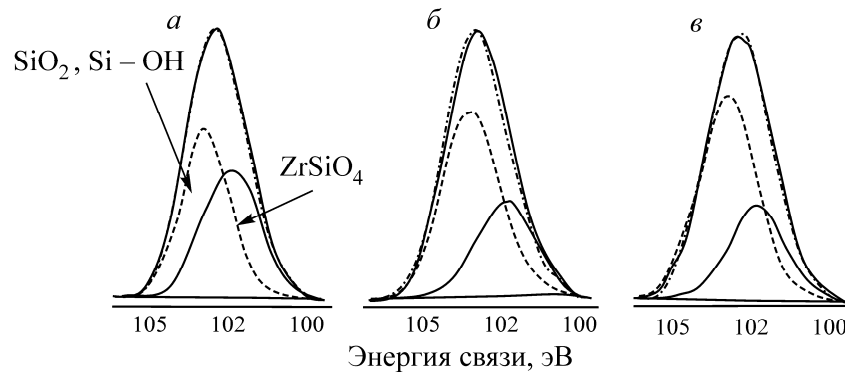


Рис. 7. РФЭ-спектры Si 2*p*-уровня кремния поверхности частиц циркона до (а) и после обработки раствором HCl (б) и аналитом (в)

В результате обработки танталита анолитом суммарное содержание Fe(III) увеличилось на 29.5 ат.% при существенном преобладании гидроксидной фазы Fe(III)–ОН (табл. 2). При контакте минерала с раствором HCl суммарный прирост Fe(III)–О и Fe(III)–ОН составил 10.7 ат.%.

Для колумбита использование солянокислого раствора не способствовало заметному увеличению поверхностной концентрации Fe(III), тогда как в результате обработки минерала анолитом происходило интенсивное окисление атомов железа с переходом Fe(II) в Fe(III) (табл. 2). В этом случае практически все поверхностное железо 96.5 ат.% находилось в трехвалентном состоянии; доля гидроксила Fe(III)–ОН составила 64.2 ат.%. Помимо изменения химического состояния атомов поверхностного железа в составе колумбита обработка минерала как анолитом, так и раствором HCl вызывала увеличение поверхностной концентрации Mn(II), происходящее пропорционально снижению концентрации Mn(IV) (табл. 2), предположительно, вследствие восстановления атомов Mn(IV) до Mn(II).

РФЭ-спектры Si 2*p* и O1 *s* циркона свидетельствуют о существенном изменении структурно-химического состояния атомов поверхности минерала в результате обработки кислыми растворами. Анализ полосы Si 2*p*-уровня атомов кремния (рис. 7) показал, что в результате выщелачивающего воздействия растворов часть атомов Si (от 4 до 9 ат.%) из состояния ZrSiO<sub>4</sub> переходила в химическое состояние близкое к SiO<sub>2</sub><sup>0</sup> (табл. 2). В спектре основных состояний O 1*s* наблюдали существенное увеличение компоненты с  $E_{св.} = 532.3$  эВ, отвечающей атомам кислорода в дефектных поверхностных группировках со структурой SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>0</sup> [22], при обработке минерала раствором HCl (табл. 2).

**Физико-химические свойства жидкой фазы минеральных суспензий.** По данным исследований изменений состава и физико-химических свойств жидкой фазы минеральных суспензий (табл. 3), при использовании анолита наблюдалось увеличение концентрации ионов железа и кремния в растворе в 1.2–1.5 раза по сравнению с обработкой минералов раствором HCl. В результате обработки колумбита раствором анолита концентрация Fe(III) в жидкой фазе минеральной суспензии ( $6.3 \cdot 10^{-8}$  мг·см<sup>-2</sup>) превысила в 8.6 раз соответствующее значение концентрации ( $0.73 \cdot 10^{-8}$  мг·см<sup>-2</sup>) в солянокислом растворе. По всей видимости, данный факт обусловлен активным поглощением кислорода поверхностью колумбита, о чем свидетельствует смещение окислительно-восстановительного потенциала раствора анолита с +845 до +300 мВ.

Активное окисление железа на поверхности минералов подтверждено увеличением концентрации общего железа в жидкой фазе: в результате обработки ожелезненного кварца анолитом в течение 1 ч количество растворенного с поверхности минерала железа ( $C'(Fe)$ , табл. 3) в 1.5 раза превысило значение  $C'(Fe)$ , полученное в результате обработки кварца солянокислым раствором,  $2.1 \cdot 10^{-6}$  и  $1.4 \cdot 10^{-6}$  мг·см<sup>-2</sup> соответственно.

ТАБЛИЦА 3. Изменение физико-химических свойств жидкой фазы минеральных суспензий в результате воздействия анолита и раствора HCl

Обработка	pH <sub>н</sub> *	pH <sub>к</sub> *	Eh <sub>н</sub>	Eh <sub>к</sub>	Концентрация					
					Fe(III)	Fe(II)	Mn	O <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	C'(Fe)
					(мг×см <sup>-2</sup> )×10 <sup>-8</sup>				(мг×см <sup>-2</sup> )×10 <sup>-6</sup>	
Колумбит										
В анолите	3.4	6.5	+845	+300	6.3	17.7	17.6	58	—	—
В растворе HCl	3.4	6.4	+525	+390	0.7	17.9	18.3	13	—	—
Циркон										
В анолите	3.1	6.0	+700	+280	4.9	1.8	—	262	12	—
В растворе HCl	3.1	5.5	+550	+320	4.4	1.5	—	35	5.8	—
Кварц										
В анолите	3.1	6.2	+690	+300	0.4	0.29	—	36	2.5	2.1
В растворе HCl	3.1	5.9	+550	+310	0.1	0.1	—	7.4	1.4	1.4
Полевой шпат										
В анолите	3.1	6.5	+700	+260	10.9	2.2	—	121	—	—
В растворе HCl	3.1	6.5	+550	+320	2.9	0.4	—	0.4	—	—

\*Индексы “н”, “к” — начало и конец процесса.

Таким образом, обработка минеральных суспензий анолитом обеспечивала не только более эффективное растворение железо- и силикатсодержащих пленок с поверхности минералов по сравнению с солянокислым раствором, используемым в стандартных технологиях [1, 2], но и активное окисление двухвалентного железа в трехвалентное состояние в кристаллической решетке колумбита и танталита. Данные спектроскопических и физико-химических исследований подтверждаются результатами измерений бесточного электродного и электрокинетического потенциала минералов в водной и кислой среде.

**Электрохимические и электрические свойства минералов.** Изучение электрохимических свойств поверхности колумбита и танталита (рис. 8) показало, что в случае обработки минерала анолитом бесточный электродный потенциал колумбита сдвигался в область положительных значений на 200–250 мВ, а танталита — на 20–80 мВ по сравнению с использованием солянокислого раствора (табл. 4). Полученный результат соответствует данным РФЭС (табл. 2), согласно которым в результате обработки минералов анолитом происходило интенсивное окисление атомов железа и увеличение соотношения Fe(III) и Fe(II) на минеральной поверхности (в большей степени для колумбита) вследствие проявления сильных окислительных свойств анолита за счет повышенной концентрации в растворе электролитического кислорода (табл. 3) [4].

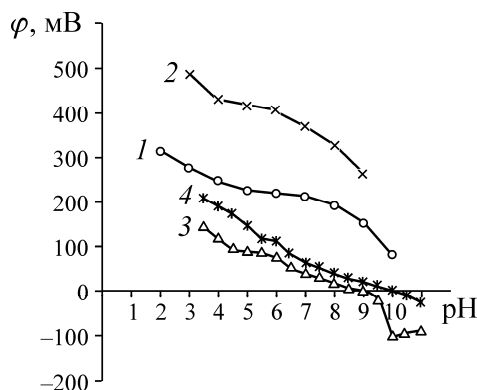


Рис. 8. Изменение электродного потенциала: 1, 2 — колумбита; 3, 4 — танталита в растворе 1, 3 — HCl; 2, 4 — анолите от pH среды

ТАБЛИЦА 4. Изменение электрохимических, электрических и механических свойств минералов редких металлов в результате воздействия раствора HCl и анолита

Минерал	$\varphi$ , мВ (рН 3.5)		$\zeta$ -потенциал, мВ		$V$ , мВ		$HV$ , МПа		
	Вид обработки (б/о — исходное состояние)								
	р-р HCl	анолит	HCl	анолит	б/о	анолит	б/о	HCl	анолит
Колумбит	270	460	9.4	2.4	—	—	953	796.4	726
Танталит	140	190	1.6	3.1	-16.9	-39.4	984	893	757.5
Циркон	—	—	10.2	-8.6	—	—	1280.5	1161.5	1079

Поверхностный слой колумбита и танталита характеризуется наличием положительно заряженных катионов Fe(II) и Mn(II), а также гидратированных оксидов железа в виде автономных поверхностных фаз. Электрический потенциал поверхности минеральных частиц, взвешенных в жидкой фазе суспензии, определяется процессом растворения ионов с поверхности кристалла минерала и переходом их в жидкую фазу с появлением заряда поверхности кристалла при этом растворении [24]. Потенциалоопределяющими ионами вблизи поверхности колумбита и танталита будут катионы железа и марганца, а противоионами — гидроксильные группы жидкой фазы (гидроксид-анионы), что и определяет отрицательный знак  $\zeta$ -потенциала колумбита и танталита в нейтральной среде рН 7 (рис. 9).

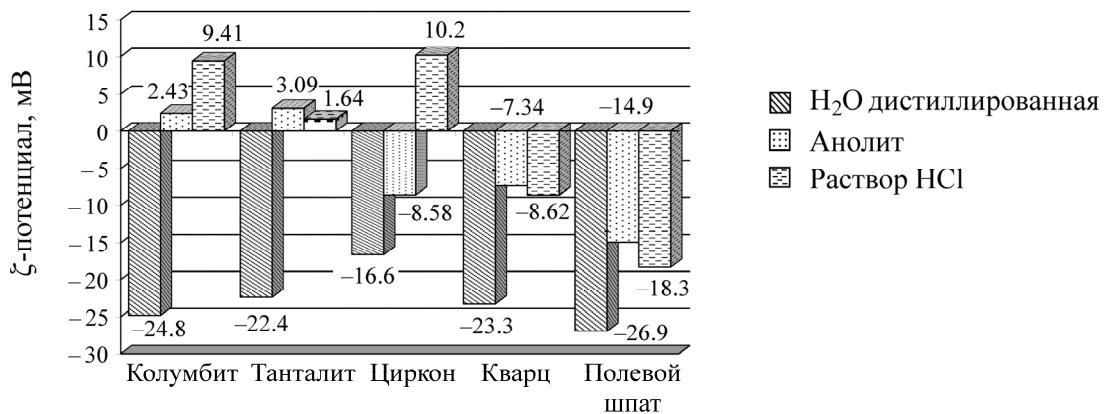


Рис. 9. Изменение  $\zeta$ -потенциала минералов в результате воздействия раствора HCl и анолита

Добавление в систему раствора HCl приводило к избирательной адсорбции хлорид-анионов на поверхности колумбита (танталита). Появлялся избыточный отрицательный заряд на поверхности минерала и избыточный положительный заряд (ионы водорода) в близлежащем слое раствора, т. е. на межфазной поверхности образовывался двойной электрический слой (ДЭС), диффузная часть которого положительна, поэтому  $\zeta$ -потенциал смещался в область положительных значений (рис. 9, табл. 4).

При обработке минералов анолитом поверхность частиц активно поглощала кислород, что способствовало окислению Fe(II) до Fe(III) по схеме  $Fe(II) + \rightarrow Fe(III) + e^-$ . Также происходило растворение поверхностных пленок гидроксидов, выщелачивание катионов Fe(III) и Mn(II) из кристаллической решетки поверхностного слоя колумбита, что приводило к нарушению электронейтральности поверхности, появлению избыточного отрицательного заряда (анионы жидкой фазы) на поверхности минерала и избыточного положительного заряда (ионы водорода) в близлежащем слое раствора. Таким образом, на межфазной поверхности также образовывался ДЭС, диффузная часть которого положительна и электрокинетический потенциал имел положительный знак (рис. 9, табл. 4).

Изменение  $\zeta$ -потенциала циркона и породообразующих минералов при обработке анолитом и солянокислым раствором (рис. 9) соответствовало данным [24–26], согласно которым с ростом pH жидкой фазы электрокинетический потенциал минералов сдвигается в область отрицательных значений. В процессе выщелачивания минеральных суспензий с поверхности циркона, кварца и полевого шпата удалялись гидроксиды железа, а в поверхностном слое минералов (циркона и кварца) образовывались точечные кислородно-вакансионные дефекты со структурой  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2^0$  [22], что, по всей видимости, также способствовало появлению избыточного отрицательного заряда на поверхности минералов, образованию ДЭС с положительным диффузным слоем и смещению  $\zeta$ -потенциала в направлении положительных значений (рис. 9).

**Атомно-силовая (электросиловая) микроскопия и микротвердометрия.** По данным атомно-силовой микроскопии, в исходном состоянии (без обработки анолитом или раствором HCl) поверхность аншлифа танталита (рис. 10а) характеризовалась зернистой структурой с мелкими, плотно прилегающими друг к другу продолговатыми образованиями размером 60–100 нм, а поверхность естественного скола минерала содержала террасы, микро- и наноразмерные царапины от полировочных материалов. В изображениях рельефа, фазового контраста и электростатического потенциала поверхности танталита отмечалась корреляция (рис. 10), причем максимальные значения фазового контраста и потенциала (более светлые оттенки) соответствовали впадинам на поверхности образца и межзерненным границам.

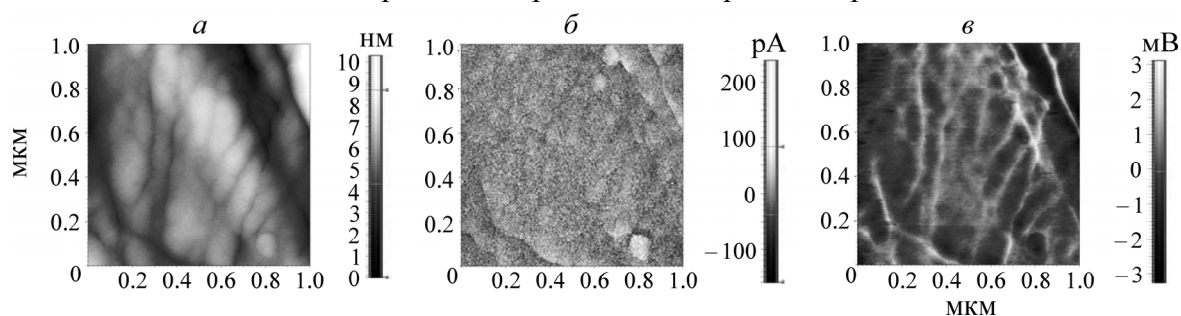


Рис. 10. АСМ-изображения рельефа (а), фазового контраста (б) и электростатического потенциала (в) поверхности исходного образца танталита. Размер скана 1×1 мкм

В результате обработки аншлифа танталита солянокислым раствором наблюдали эффект избирательного травления поверхности минерала, в процессе которого происходило преимущественное растворение минерального вещества в местах локализации дефектов (царапин и микротрещин) (рис. 11б), что вызывало снижение микротвердости минерала с 984 до 893 МПа (табл. 4). Проведенный количественный анализ АСМ-изображений свидетельствовал об огрублении рельефа поверхности в целом, возрастании амплитудных (высотных) значений шероховатости — средней квадратичной  $S_q$  и средней арифметической  $S_a$  шероховатости с 2.4 и 1.9 до 2.7 и 2.2 нм соответственно; в латеральном направлении наблюдали расширение границ микродефектов (раскрытие микротрещин) с 23–30 до 46–50 нм.

После обработки танталита анолитом установлены два характерных отличия измененной минеральной поверхности с различными морфологическими признаками в зависимости от типа используемых образцов — в виде полированных аншлифов или естественных сколов (рис. 11). На поверхности аншлифов наблюдались равномерно расположенные дефекты в виде микрополостей (углублений) полусферической формы диаметром  $\sim 60$  нм (рис. 11в), соизмеримым с размером частиц из плотноупакованных фрагментов поверхности минерала в состоянии после полировки. По всей видимости, электрохимическая обработка танталита активировала процессы выщелачивания и частичного растворения железосодержащих пленок в местах выступов и межзерненных контактов, что приводило к формированию рельефа поверхности с морфологическими

признаками питтинговой (точечной) коррозии. Установленное изменение параметров шероховатости  $S_q$  и  $S_a$  (с 1.5 и 1.2 нм до 1.1 и 0.8 нм соответственно) свидетельствовало о незначительном сглаживании рельефа изначально полированной поверхности минерала.

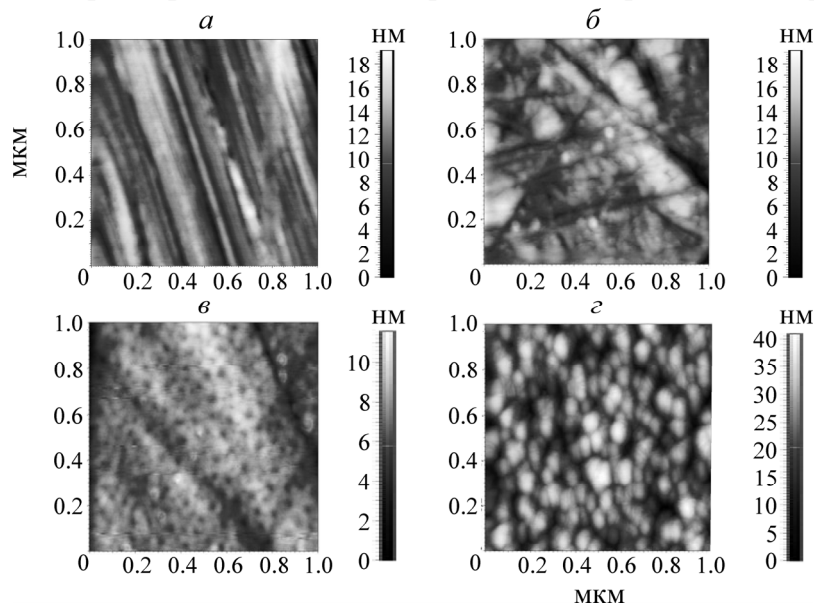


Рис. 11. АСМ-изображения рельефа поверхности аншлифа (а), (б), (в) и скола (з) танталита до (а) и после обработки в растворе HCl (б) и анолите (в), (з). Размер сканов 1×1 мкм

На естественных сколах танталита в результате обработки анолитом образовывались частицы мелкодисперсной фазы, плотно покрывающей поверхность образца (рис. 11з). По сравнению с исходным рельефом, на АСМ-сканах размером 1×1 мкм наблюдалась большая обособленность частиц, четкое проявление межзеренных границ и повышение параметров  $S_q$  и  $S_a$  с 4.4 и 3.4 нм до 7.3 и 5.8 нм соответственно, а также средней высоты объектов изображения  $Z_{cp}$  с 4.4 до 6.6 нм при практически неизменных латеральных размерах объектов.

По данным сканирующей кельвин-зондовой силовой микроскопии, значения электростатического потенциала поверхности танталита относительно потенциала зонда [15] отрицательны для всех исследованных участков поверхности с наиболее характерной морфологией (табл. 4). После обработки минерала анолитом происходило смещение значений потенциала на 18–22 мВ (в зависимости от масштаба сканирования) в область отрицательных значений, вероятно, из-за частичного удаления катионов Fe(II) с поверхности танталита, перехода их в выщелачивающий раствор и появления избыточного отрицательного заряда на измененной поверхности кристалла.

Структурно-химические преобразования поверхности танталита (твердость по шкале Мооса 5.5–6) вследствие воздействия анолита вызывали снижение микротвердости минерала с 984 до 757.5 МПа (табл. 4). Относительное изменение микротвердости кристаллов танталита  $\Delta HV = (HV_{0i} - HV_i) / HV_{0i}$ , %, где  $HV_{0i}$  — микротвердость образцов в исходном состоянии;  $HV_i$  — микротвердость  $i$ -го образца после обработки раствором HCl или анолитом, составило 9.2 и 23 % соответственно. В результате обработки колумбита (твердость по Моосу 6–6.5) солянокислым раствором наблюдалось снижение микротвердости кристаллов с 953 до 796.4 МПа, а раствором анолита — до 726 МПа (табл. 4). Относительное изменение микротвердости минерала составило 16.4 и 23.8 % после воздействия раствора HCl и анолита соответственно.

Воздействие выщелачивающих растворов вызывало деструкцию поверхности циркона с образованием кислородсодержащих комплексов точечных дефектов типа кислород–вакансия (O–V) и(или) типа  $Si_xV_yO_z$  [22, 27] и, как следствие, эффективное разупрочнение поверхности минерала высокой твердости (твердость по Моосу 7–8). В результате кислотной

и опосредованной электрохимической обработки образцов микротвердость минерала снизилась с 1280.5 МПа (в исходном состоянии) до 1161.5 МПа (после обработки раствором HCl) и 1079 МПа (анолитом) (табл. 4);  $\Delta HV$  циркона составила 9.3 и 15.7 % для обработки раствором HCl и анолитом соответственно.

Таким образом, обработка минеральных суспензий анолитом обеспечивала более эффективное растворение железо- и силикатсодержащих пленок с поверхности минералов и активное окисление двухвалентного железа в трехвалентное состояние в кристаллической решетке колумбита и танталита, а также образование кислородно-вакансионных дефектов на поверхности циркона. Результаты спектроскопических и микроструктурных исследований подтверждены новыми экспериментальными данными о направленном изменении физико-химических свойств жидкой фазы минеральных суспензий, электрохимических, электрических и механических свойств танталита, колумбита, циркона и полевого шпата в процессе выщелачивания минералов кислыми растворами и предпочтительном применении анолита по сравнению с солянокислым раствором.

### ВЫВОДЫ

На основании комплекса проведенных исследований вскрыт механизм структурно-химических преобразований поверхности танталита, колумбита и циркона в процессе выщелачивания минералов кислыми растворами, заключающийся в активации процесса растворения железо- и силикатсодержащих пленок с поверхности минералов и интенсивном окислении атомов железа в поверхностном слое танталита и колумбита с переходом Fe(II) в Fe(III) и деструкции поверхности циркона с формированием кислородно-вакансионных дефектов типа  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2^0$  при воздействии анолита.

Экспериментально обоснована принципиальная возможность и доказана эффективность применения кислого продукта электролиза воды (анолита) для направленного изменения химического и фазового состава поверхности, физико-химических, электрохимических, электрических и механических свойств танталита, колумбита, циркона и полевого шпата по сравнению с солянокислым раствором, используемым в стандартных технологиях доводки черновых тантал-ниобиевых гравитационных концентратов при подготовке их к процессу флотации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солодов Н. А., Усова Т. Ю., Осокин Е. Д. и др. Нетрадиционные типы редкометалльного минерального сырья. — М.: Недра, 1990. — 247 с.
2. Маслов А. А., Оствальд Р. В., Шагалов В. В. и др. Химическая технология ниобия и тантала. — Томск: Изд-во ТПУ, 2010. — 97 с.
3. Богданов О. С., Гольман А. М., Каковский И. А. и др. Физико-химические основы теории флотации. — М.: Наука, 1983. — 264 с.
4. Чантурия В. А., Конев С. А., Ищенко В. В. и др. Изучение процессов, протекающих на поверхности танталит-колумбита при его поляризации // Комплексное использование минерального сырья. — 1985. — № 12. — С. 16–20.
5. Бетехтин А. Г. Курс минералогии: учеб. пос. — М.: КДУ, 2010. — 736 с.
6. Чантурия В. А., Шафеев Р. Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. — М.: Недра, 1977. — 191 с.
7. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А. Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минералов с их флотационными свойствами // И. Н. Плаксин. Избранные труды. Обогащение полезных ископаемых. — М.: Наука, 1970. — С. 136–147.
8. Плаксин И. Н., Шрадер Э. А. О взаимодействии флотационных реагентов с некоторыми несulfидными минералами редких металлов. — М.: Наука, 1967. — 83 с.
9. Бриггс Д., Сих М. П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. — М.: Мир, 1987. — 600 с. (Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy. Ed. by D. Briggs and M. P. Seah. — Chichester. New York: John Wiley and Sons Ltd, 1983. — 533 p.).

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. — С. 157–168.
11. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. — М.: Изд. дом “Руда и Металлы”, 2008. — 272 с.
12. **Миронов В. Л.** Основы сканирующей зондовой микроскопии. — М.: Техносфера, 2005. — 144 с.
13. **Melitz W., Shena J., Kummel A. C., Lee S.** Kelvin probe force microscopy and its application, *Surface Science Reports*, 2011, Vol. 66, No. 1. — P. 1–27.
14. **Назарчук Ю. Н., Новиков В. А., Торхов Н. А.** Исследование влияния размера локальной металлизации поверхности n-GaAs на картину распределения поверхностного потенциала, полученную методом атомно-силовой микроскопии // *Изв. вузов. Сер. Физика*. — 2011. — № 3. — С. 32–35.
15. **Рудинский М. Э., Гуткин А. А., Брунков П. Н.** Электростатический потенциал поверхности эпитаксиальных слоев InN и его изменение при анодном окислении // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2012. — № 5. — С. 48–52.
16. **Бунин И. Ж., Чантурия В. А., Анашкина Н. Е., Рязанцева М. В.** Экспериментальное обоснование механизма импульсных энергетических воздействий на структурно-химические свойства и микротвердость порообразующих минералов кимберлитов // ФТПРПИ. — 2015. — № 4. — С. 130–142.
17. **Викторов С. Д., Головин Ю. И., Кочанов А. Н., Тюрин А. И. и др.** Оценка прочностных и деформационных характеристик минеральных компонентов горных пород методом микро- и наноиндентирования // ФТПРПИ. — 2014. — № 4. — С. 46–54.
18. **Ispas A., Adolphi B., Bund A., Endres F.** On the electrodeposition of tantalum from three different ionic liquids with the bis (trifluoromethyl Sulfonyl) amide anion, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, No. 12. — P. 1793–1803.
19. **Ozer N., Chen Din-Guo, Lambert C. M.** Preparation and properties of spin-coated Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film by the sol-gel process for electrochromic application, *Thin Solid Films*, 1996, Vol. 277, No. 1–2. — P. 162–168.
20. **Biesinger M. C., Payne V. P., Grosvenor A. P., et al.** Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science*, 2011, Vol. 257, No. 7. — P. 2717–2730.
21. **Jung R.-H., Tsuchiya H., Fujimoto Sh.** XPS characterization of passive films formed on type 304 stainless steel in humid atmosphere, *Corrosion Science*, 2012. — Vol. 58. — P. 62–68.
22. **Щапова Ю. В., Вотяков С. Л., Кузнецов М. В., Ивановский А. Л.** Влияние радиационных дефектов на электронную структуру циркона по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Журн. структур. химии*. — 2010. — Т. 51. — № 4. — С. 687–692.
23. **Marshall G. M., Patarachao B., Moran K., Mercier P. H. J.** Zircon mineral solids concentrated from athabasca oil sands froth treatment tailings: surface chemistry and flotation properties, *Minerals Engineering*, 2014, Vol. 65. — P. 79–87.
24. **Чантурия В. А.** Роль электрохимических и полупроводниковых свойств минералов в процессе флотации // *Физико-химические основы теории флотации / под ред. Б. Н. Ласкорина и Л. Д. Плаксиной*. — М.: Наука, 1983. — С. 70–89.
25. **Suárez G., Acevedo S., Rendtorffa N. M. et al.** Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO<sub>4</sub>), *Ceramics International*, 2015, Vol. 41, No. 1, Part B. — P. 1015–1021.
26. **Ibrahim I., Hussin H., Azizil K. A. M., Alimon Md. M.** A Study on the interaction of feldspar and quartz with mixed anionic/cationic collector, *Journal of Fundamental Sciences*, 2011, Vol. 7, No. 2. — P. 101–107.
27. **Макара В. А., Васильев М. А., Стебленко Л. П. и др.** Вызванные действием магнитного поля изменения примесного состава и микротвердости приповерхностных слоев кристаллов кремния // *Физика и техника полупроводников*. — 2008. — Т. 42. — Вып. 9. — С. 1061–1064.