

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.75.77

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

М. В. Рязанцева, И. Ж. Бунин, Е. В. Копорулина

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

Методами адсорбции индикаторов Гаммета, рентгенолюминесцентной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии изучено влияние высоковольтных наносекундных импульсов на структурно-химическое состояние поверхности и технологические свойства кальцийсодержащих минералов. В результате импульсных энергетических воздействий в течение $t_{\text{обр}} \leq 30$ с установлены следующие изменения структурно-функционального состояния поверхности минералов: усиление электронно-донорной способности и образование структурных дефектов поверхности флюорита, усиление акцепторных свойств поверхности кальцита и шеелита. Предварительная электроимпульсная обработка мономинеральных проб обуславливала повышение флотационной активности кальцийсодержащих минералов: прирост извлечения шеелита в пенный продукт составил 10–12 %, флюорита — 5–6 %, кальцита — 7–8 %.

Кальцит, флюорит, шеелит, высоковольтные наносекундные импульсы, метод кислотно-основных индикаторов Гаммета, рентгенолюминесценция, микроскопия, мономинеральная флотация

Изучение влияния параметров воздействия импульсных полей высокой напряженности на поверхностные и объемные свойства геоматериалов различной природы (минералов-диэлектриков, полупроводниковых рудных минералов) вызывает интерес как с теоретической точки зрения развития представлений о механизмах структурных фазовых преобразований минерального вещества, процессах дефектообразования на различных структурных уровнях и направленного изменения структурно-чувствительных свойств минералов, так и для практических задач по повышению эффективности переработки труднообогатимого минерального сырья [1–4].

В работе приведены новые экспериментальные данные о влиянии параметров импульсных энергетических воздействий (МЭМИ) на структурно-химическое состояние поверхности и технологические свойства кальцийсодержащих минералов — кальцита, флюорита и шеелита.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились на мономинеральных фракциях кальцита, шеелита и флюорита (месторождение Тырныауз) крупностью – 100+63 мкм. Результаты химического анализа (ARL ADVANT'X, Thermo Scientific) представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав минералов, мас. %

Образец	Ca	W	F	Si	Fe	Al	Mg	Sr	Ba	S	Pb
CaCO ₃	40.68	н/о	0.85	0.11	0.10	0.05	0.03	0.01	0.02	н/о	н/о
CaWO ₄	57.11	14.08	0.29	0.52	0.42	0.43	0.06	н/о	н/о	0.48	0.15
CaF ₂	53.50	н/о	39.58	0.15	0.01	0.15	н/о	0.03	0.03	н/о	н/о

Электромагнитная импульсная обработка минералов осуществлялась на лабораторной установке УОМЭП-1 (ИПКОН РАН; НПП “Фон”, Рязань). Длительность импульса не превышала 10 нс, напряженность электрической компоненты поля $\sim 10^7$ В/м, энергия в импульсе 0.1 Дж, частота повторения импульсов 100 Гц; диапазон изменения времени обработки $t_{\text{обр}} = 10 - 150$ с (доза электромагнитного импульсного излучения, число импульсов $N = 10^3 - 1.5 \cdot 10^4$). Перед обработкой образцы увлажняли дистиллированной водой при отношении Т : Ж = 5 : 1.

Для дифференциации и изучения кислотно-основных свойств поверхности минералов использовался метод адсорбции индикаторов Гаммета из водных сред [5, 6]. Перечень индикаторов, значения константы протолитических равновесий pK_{α} , рабочие концентрации растворов и длины волн, соответствующих максимуму поглощения, приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. Параметры кислотно-основных индикаторов

Индикатор	pK_{α}	λ_{max} , нм	C_{ind} , ммоль/л
Динитроанилин	-4.4	340	1.20
Бриллиантовый зеленый	1.3	610	0.33
Бромфеноловый синий	4.1	590	0.08
Бромкрезоловый пурпурный	6.4	590	0.16
Бромтимоловый синий	7.3	430	0.36
Индигокармин	12.8	610	0.40

Для количественного определения центров адсорбции данной силы спектрофотометрически (Shimadzu UV-1700) измерялись оптическая плотность исходного раствора индикатора D_0 , раствора индикатора после установления адсорбционно-десорбционного равновесия с навеской минерала D_1 и изменение оптической плотности раствора индикатора в результате взаимодействия исследуемого минерала с дистиллированной водой D_2 , что позволило исключить этот фактор при анализе результатов. Концентрация поверхностных активных центров данной силы, эквивалентная количеству адсорбированного красителя $q_{pK_{\alpha}}$, рассчитывалась по формуле [5, 6]

$$q_{pK_{\alpha}} = \frac{C_{\text{ind}} V_{\text{ind}}}{D_0} \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \right),$$

где C_{ind} и V_{ind} — концентрация (моль/л) и объем (мл) раствора индикатора; m_1 , m_2 — масса навески образца при измерении D_1 и D_2 , г; знаки “+” и “-” отвечают разнонаправленному и одинаправленному изменению D_1 и D_2 соответственно.

Согласно [7], индикаторы с наиболее низкими (как правило, отрицательными) значениями pK_{α} селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа (доноры электронов), содержащих неподеленную электронную пару и способных к захвату протона при гидролитической диссоциации молекулы воды. По мере увеличения pK_{α} индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренстедовских кислотных центрах ($pK_{\alpha} = 0 - 7$, поверхностные ОН-группы с тенденцией к отщеплению протона), бренстедовских основных (7 - 14, поверхностные ОН-группы с тенденцией к отщеплению всего гидроксила) и льюисовских кислотных центрах ($pK_{\alpha} \geq 14$, атомы со свободной орбиталью, способные к захвату гидроксид-иона с диссоциативной адсорбцией воды; акцепторы электронов).

Рентгенолюминесцентные исследования образцов выполнены на установке, состоящей из генератора рентгеновского излучения на базе Ирис-3м (НПП “Буревестник”, Россия) и рентгеновской трубки 5БХВ7 (НПП “Светлана–Рентген”, Россия), анодное напряжение 35 кВ, анодный ток 30 мА. В работе использовался монохроматор МДР 23 (НПП “ЛОМО”, Россия) с компьютерным управлением и системой регистрации на основе “счета фотонов”.

АСМ-измерения осуществлены на модульном сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT, Зеленоград) на воздухе при стандартных условиях с разрешением 256×256 точек. Для предотвращения образования неконтролируемого статического поверхностного заряда образцы минералов в виде аншлифов размером 10×10×4.5 мм фиксировались на проводящий двусторонний скотч. Обязательной при всех измерениях была процедура сканирования исходного образца для выявления особенностей поверхности, вызванных подготовкой образцов, и исключения возможных артефактов при интерпретации результатов.

Для выявления изменений морфологии поверхности с помощью программного пакета SPIP 6.4.4 рассчитаны параметры шероховатости поверхности минералов, связанные с высотными свойствами неровностей: среднего арифметического R_a и среднего квадратического R_q отклонения профиля поверхности исследуемого аншлифа в пределах базовой линии. Для образцов в исходном состоянии эти параметры определялись в основном одинаковыми для всех минералов технологическими приемами подготовки минеральной поверхности, а также различными кристаллохимическими и механическими свойствами минералов (преимущественной кристаллографической ориентацией зерен в поликристаллическом образце, твердостью, спайностью и другими свойствами). Для сравнительного анализа влияния МЭМИ на микроморфологию поверхности кальцита, флюорита и шеелита использовались величины R_a и R_q на разных масштабах сканирования (30×30, 20×20, 10×10, 5×5, 2.5×2.5 и 1×1 мкм).

Условия флотационных опытов: навеска мономинеральной фракции (CaCO_3 , CaF_2 , CaWO_4) крупностью – 80 + 50 мкм 1.00 г; pH = 10.0; время контакта минерала с водой (Т : Ж = 1 : 6) 1 мин, с жидким стеклом (100 г/т) 3 мин, с олеатом натрия (300 г/т) 3 мин, время флотации 1.5 мин. Реагентный режим подбирался таким образом, чтобы при флотации шеелита в исходном состоянии (без обработки МЭМИ) получить максимально возможное извлечение.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кислотно-основные свойства поверхности. Анализ распределения адсорбционных центров на поверхности исходного (без воздействия МЭМИ) образца *флюорита* (CaF_2) (рис. 1) показал преобладание бренстедовских ($\text{pK}_a = 12.8$, число центров $n = 195.6 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) и льюисовских ($\text{pK}_a = -4.4$, $n = 79.4 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) основных центров. Кроме этого, установлено наличие бренстедовских кислотных ($\text{pK}_a = 4.1$, $n = 48.2 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г; $\text{pK}_a = 1.3$, $n = 21.9 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г), а также нейтральных и основных ($\text{pK}_a = 7.3$, $n = 0.79 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г, $\text{pK}_a = 8.8$, $n = 0.87 \cdot 10^{-3}$) центров.

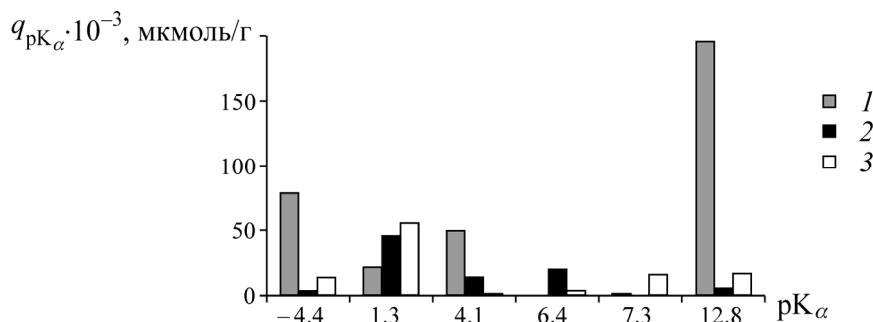


Рис. 1. Распределение центров адсорбции по величине pK_a на поверхности исходных образцов: 1 — флюорита; 2 — шеелита; 3 — кальцита

Как видно из рис. 2а, электромагнитная импульсная обработка минерала в течение $t_{\text{обр}} \sim 10$ с ($N \sim 10^3$ имп) приводила к снижению содержания центров с $pK_{\alpha} = -4.4$ более чем на порядок (с $83.21 \cdot 10^{-3}$ до $8.19 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) и росту числа центров с $pK_{\alpha} = 1.3$ (с $21.9 \cdot 10^{-3}$ до $118.59 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) и $pK_{\alpha} = 4.1$ (с $48.2 \cdot 10^{-3}$ до 58.2 мкмоль/г), т. е. в ~ 5.5 и 1.2 раза соответственно.

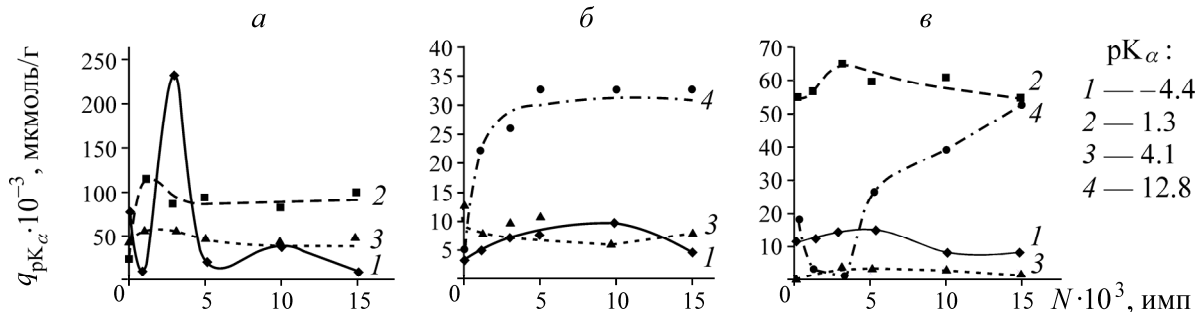


Рис. 2. Зависимости содержания активных центров на поверхности флюорита (а), шеелита (б) и кальцита (в) от числа МЭМИ

Увеличение продолжительности импульсного воздействия до $t_{\text{обр}} \sim 30$ с вызывало противоположный эффект, в результате чего существенно увеличивалось число центров с $pK_{\alpha} = -4.4$ и снижалось содержание центров с $pK_{\alpha} = 1.3$; концентрация центров с $pK_{\alpha} = -4.4$ после обработки почти в 3 раза превышала их содержание на поверхности исходного образца.

Электромагнитная импульсная обработка в течение 50 с ($5 \cdot 10^3$ имп) снижала содержание основных центров с $pK_{\alpha} = -4.4$ более чем в 11 раз. Идентифицирован рост числа бренstedовских кислотных центров с $pK_{\alpha} = 1.3$ (с $87.57 \cdot 10^{-3}$ до $96.10 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г), число центров с $pK_{\alpha} = 4.1$, напротив, уменьшилось в 1.2 раза, а концентрация центров с $pK_{\alpha} = 7.3, 8.8$ и 12.8 не изменялось во всем исследованном диапазоне чисел МЭМИ.

В целом кратковременная ($t_{\text{обр}} \leq 10$ с) электроимпульсная обработка флюорита приводила к снижению льюисовской основности поверхности с переходом основных центров Льюиса ($pK_{\alpha} = -4.4$) в кислотные центры Бренстеда ($pK_{\alpha} = 4.1$ и 1.3), что указывает на усиление электронодонорной способности поверхности. При $t_{\text{обр}} \sim 30$ с наблюдался резкий рост числа основных льюисовских центров и одновременное снижение бренstedовских кислотных центров, что, по всей видимости, связано с процессами дефектообразования и депротонирования (адсорбированных молекул воды и гидроксильных групп) и/или дегидроксилирования центров с $pK_{\alpha} = 4.1$ и 1.3 . Ввиду неоднозначности механизма накопления льюисовских основных центров (депротонирование свидетельствует о росте акцепторной способности, дегидроксилирование — напротив), эффект влияния данного режима электроимпульсной обработки на донорно-акцепторные свойства поверхности флюорита не поддается однозначной идентификации. Увеличение времени обработки до 50 с вызывало резкое снижение числа основных центров Льюиса, при этом малая их часть трансформировалась в бренstedовские кислотные центры, что свидетельствует о некотором усилении донорных свойств поверхности минерала.

Поверхность исходного образца *шеелита* (CaWO_4) (см. рис. 1) представлена главным образом бренstedовскими кислотными центрами с $pK_{\alpha} = 1.3$ ($n = 45.72 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г), число центров с $pK_{\alpha} = 4.1$ и 6.4 составляло $13.16 \cdot 10^{-3}$ и $19.82 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г соответственно. Концентрация льюисовских ($pK_{\alpha} = -4.4$) и бредstedовских основных центров не столь значительна: $3.33 \cdot 10^{-3}$ и $5.52 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г соответственно.

В результате электромагнитной импульсной обработки концентрация кислотных центров с $pK_{\alpha} = 1.3, 6.4, 7.3$ и 8.8 не изменялась. Вместе с этим число бренstedовских основных центров с $pK_{\alpha} = 12.8$ увеличивалось в 4.8–6 раз (с $5.5 \cdot 10^{-3}$ для исходной поверхности до $33.11 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г

в результате воздействия МЭМИ в течение $t_{\text{обр}} \sim 150$ с) (рис. 2б). При $t_{\text{обр}} \leq 100$ с наблюдалось снижение числа бредстедовских кислотных центров с $pK_{\alpha} = 4.1$ и одновременное увеличение числа основных льюисовских центров. Содержание бредстедовских кислотных центров снизилось с $13.16 \cdot 10^{-3}$ до $6.07 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г для образцов в исходном состоянии и после обработки МЭМИ в течение $t_{\text{обр}} \sim 100$ с соответственно (рис. 2б).

Изменения кислотно-основных свойств поверхности шеелита связаны главным образом с увеличением числа центров Бренстеда основного типа. Так как содержание кислотных и нейтральных ($pK_{\alpha} = 1.3, 6.4, 7.3$ и 8.8) центров не изменялось в процессе обработки, увеличение числа основных центров Бренстеда, вероятно, является следствием активации центров с $pK_{\alpha} \geq 14$, что указывает на увеличение акцепторной способностью поверхности минерала. Процесс перехода центров с $pK_{\alpha} = 4.1$ в центры с $pK_{\alpha} = -4.4$, по всей видимости, также свидетельствует об усилении донорной способности поверхности минерала.

Поверхность *кальцита* (CaCO_3) в исходном состоянии представлена в основном бредстедовскими кислотными центрами с $pK_{\alpha} = 1.3$ ($n = 55.4 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) (см. рис. 1), также заметно выражено присутствие центров нейтрального характера ($pK_{\alpha} = 7.3$, $n = 15.4 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) и основного льюисовского ($pK_{\alpha} = -4.4$, $n = 13.4 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) и бредстедовского ($pK_{\alpha} = 12.8$, $n = 16.6 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) типов. Число центров с $pK_{\alpha} = 4.1$ и $pK_{\alpha} = 6.4$ составляет $0.5 \cdot 10^{-3}$ и $3.3 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г соответственно.

В результате обработки МЭМИ в течение $t_{\text{обр}} \sim 10-30$ с ($N \sim 10^3 - 3 \cdot 10^3$ имп) (рис. 2в) установлено снижение числа основных центров бредстедовского типа $pK_{\alpha} = 12.8$ с $19.3 \cdot 10^{-3}$ до $2.8 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г, увеличение концентрации апротонных электронодонорных центров льюисовского типа с $pK_{\alpha} = -4.4$ в ~ 1.2 раза (с $13.4 \cdot 10^{-3}$ до $16.7 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/г) и протондонорных центров бредстедовского типа с $pK_{\alpha} = 1.3$ и $pK_{\alpha} = 4.1$ в ~ 1.2 и $5.2-8.6$ раз соответственно.

Увеличение продолжительности обработки до $t_{\text{обр}} \geq 50$ с ($N \geq 5 \cdot 10^3$ имп) вызывало последовательный рост числа центров основного бредстедовского типа с $pK_{\alpha} = 12.8$ в $10-19.5$ раз (гидроксिलирование поверхности) и снижение количества основных льюисовских ($pK_{\alpha} = -4.4$) и кислотных бредстедовских центров с $pK_{\alpha} = 1.3$ и 4.1 . Содержание центров нейтрального характера ($pK_{\alpha} = 7.3$ и $pK_{\alpha} = 6.4$) в процессе обработки не изменялось.

Таким образом, процесс модифицирования структурно-функционального состояния поверхности кальцита при воздействии МЭМИ характеризуется следующими особенностями: во-первых, антибатным изменением числа центров с $pK_{\alpha} = 12.8$ и $pK_{\alpha} = 1.3$ в зависимости от продолжительности электроимпульсной обработки. Наблюдаемое при $t_{\text{обр}} \leq 30$ с взаимное превращение (трансмутация) основных и кислотных центров бредстедовского типа вызывало изменение (уменьшение) донорной способности и усиление акцепторных свойств поверхности, затем с увеличением времени энергетического воздействия $t_{\text{обр}} > 30$ с — усиление донорных свойств поверхности минерала. Во-вторых, происходило увеличение числа центров с $pK_{\alpha} = 4.1$ и $pK_{\alpha} = -4.4$, что может быть связано с процессами генерации, накопления и аннигиляции структурных дефектов.

Рентгенолюминесцентная спектроскопия. Результаты рентгенолюминесцентной (РЛ) спектроскопии свидетельствуют о существенном влиянии импульсных полей высокой напряженности на дефекты кристаллической структуры кальцийсодержащих минералов.

В РЛ-спектре *флюорита* (рис. 3а) наблюдалась серия полос с максимумами 4.25 эВ (V_K -центр), 3.62 эВ (Ce^{3+}), 2.88 эВ (Eu^{2+}), 2.7 эВ (Dy^{3+}), 2.18 эВ ($\text{Dy}^{3+} \cdot \text{OH}^-$), 1.8 эВ, 1.6 эВ ($\text{Dy}^{3+} \cdot F_i^-$) [8, 9]. Установлено, что электроимпульсная обработка минерала приводила к общему увеличению интенсивности свечения без изменения симметрии отдельных полос и профиля спектральной кривой. Максимальное увеличение (в $2.1-2.2$ раза) интегральных интенсивно-

стей полос достигалось в результате обработки МЭМИ в течение 10 с ($N \sim 10^3$ имп). Увеличение продолжительности воздействия до 30 с вызывало некоторое снижение площадей полос, но и при этом численные значения площадей превосходили соответствующие значения для образца в исходном состоянии в 1.5–1.7 раза.

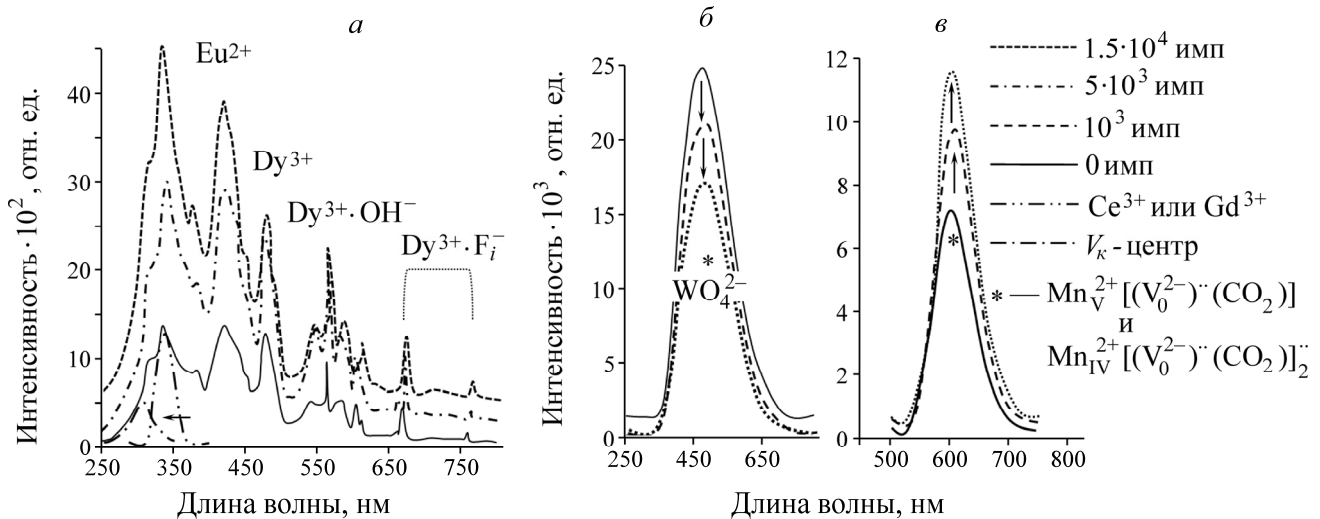


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции флюорита (а), шеелита (б) и кальцита (в) до и после обработки МЭМИ

Анализ данных о люминесценции оптически-активных центров природного флюорита [10, 11] позволил предположить, что в результате воздействия МЭМИ сначала ($t_{\text{обр}} \leq 0$ с) происходило образование, а затем ($t_{\text{обр}} \leq 30$ с) частичная аннигиляция автолокализованных дырок (V_K -центров); также наблюдалось симбатное V_K -центрам изменение числа центров, связанных со свечением Ce^{3+} , Eu^{2+} , Dy^{3+} , $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{OH}^-$ и $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{F}_i^-$.

В РЛ-спектре *шеелита* (рис. 3б) идентифицирована широкая полоса с максимумом 480 нм, связанным с высвечиванием по меньшей мере четырех типов центров: ($\{[\text{W}^{5+}\text{O}_4]_2 V_A^{\cdot\cdot}\}^x$, $\{[\text{W}^{5+}\text{O}_4] V_A^{\cdot\cdot}\}'$, $[\text{W}^{5+}\text{O}_4]'$, $[\text{W}^{5+}\text{O}_4]'' V_A^{\cdot\cdot}$). В условиях электромагнитного излучения происходило гашение указанной полосы, в результате чего ее интегральная интенсивность снижалась в 1.3–1.4 раза, что свидетельствует о разрушении центров люминесценции данного типа. Характер изменения спектральной кривой подтверждает безызлучательный механизм гашения свечения в результате переноса энергии от возбужденных групп WO_4^{2-} к центрам тушения, образовавшимся также при воздействии МЭМИ.

Электромагнитная импульсная обработка *кальцита* (рис. 3в) вызывала увеличение интенсивности полосы при 600 нм, определяющей свечение примесных ионов Mn^{2+} , изоморфно замещающих Ca^{2+} , а также занимающих положение в междоузлиях и находящихся в различной координации с кислородными вакансиями [10, 11]. Установленное изменение РЛ-спектра указывает на трансформацию исходной кристаллической структуры, связанную в данном случае с накоплением дефектов типа $(\text{Mn}_V^{2+}[(V_O^{2-})^{\cdot\cdot}(\text{CO}_2)]^{\cdot\cdot})$, $\text{Mn}_{IV}^{2+}[(V_{O_2})^{\cdot\cdot}(\text{CO}_2)]^{\cdot\cdot}$.

АСМ-микроскопия. Результаты микроскопических исследований в целом подтверждают данные РЛ-спектроскопии. Анализ АСМ-изображений локальных участков поверхности минералов до и после электроимпульсной обработки свидетельствует об увеличении шероховатости поверхности шлифов (рис. 4). Наибольшие изменения параметров шероховатости R_a и R_q для всех минералов наблюдались на максимальных масштабных уровнях (области сканирования

30×30 и 20×20 мкм). В результате воздействия МЭМИ в течение 30–50 с происходило увеличение параметров R_a и R_q в 1.8–2.0 раза для кальцита и 3.7–4.0 раза для флюорита. Для шеелита увеличение указанных параметров не столь значительно — в 0.8–1.2 раза.

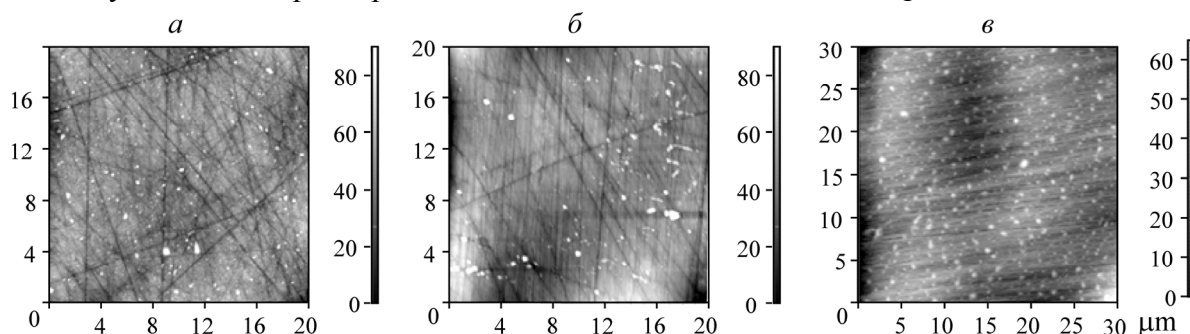


Рис. 4. АСМ-изображения микрорельефа участков поверхности флюорита (а) шеелита (б) и кальцита (в) после обработки МЭМИ. Поле сканирования — 20×20 мкм (а, б) и 30×30 мкм (в)

Результаты флотационных экспериментов. На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости флотуемости мономинеральных фракций кальцита, флюорита и шеелита от продолжительности электромагнитного импульсного воздействия. Для исследованных минералов отмечалось увеличение выхода в пенный продукт флотации в результате предварительной кратковременной ($t_{обр} \leq 50$ с) обработки МЭМИ: максимальный прирост извлечения кальцита составил 8 %, флюорита — 6, шеелита — 12 %.

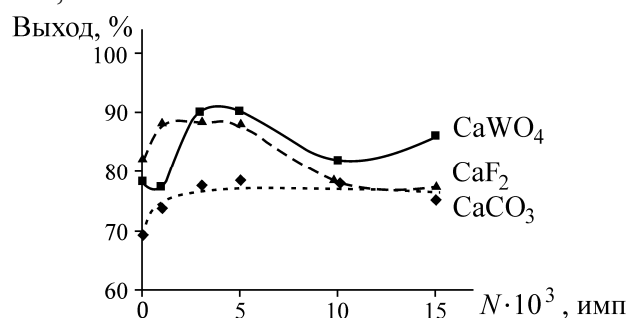


Рис. 5. Влияние продолжительности электромагнитной импульсной обработки на флотуемость кальцита, флюорита и шеелита

ВЫВОДЫ

Методом адсорбции цветowych индикаторов Гаммета установлены следующие основные механизмы эволюции (взаимного преобразования, трансмутации) кислотно-основных центров поверхности кальцийсодержащих минералов при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения:

— увеличение электронодонорной способности поверхности *флюорита* и усиление акцепторных свойств поверхности *шеелита* в результате обработки МЭМИ;

— взаимное превращение при $t_{обр} \leq 30$ с основных и кислотных центров бренстедовского типа поверхности *кальцита*, вызывающее уменьшение донорной способности и усиление акцепторных свойств поверхности минерала, а затем при $t_{обр} > 30$ с — восстановление (усиление) донорных свойств поверхности.

Рентгенолюминесцентными исследованиями впервые вскрыты следующие механизмы влияния импульсных полей высокой напряженности на дефекты кристаллической структуры кальцийсодержащих минералов, изменение содержания которых обуславливает контрастный характер их люминесцентных свойств:

— после кратковременной ($t_{\text{обр}} = 10 - 30$ с) обработки МЭМИ флюорита — возникновение и последующая при $t_{\text{обр}} \geq 30$ с частичная аннигиляция автолокализованных дырок (V_k -центров), а также увеличение числа Ce^{3+} , Eu^{2+} , Dy^{3+} , $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{OH}^-$ и $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{F}_i^-$ -центров, повышающих интенсивности свечения минерала;

— разрушение (диссоциация) дефектных (возбужденных) WO_4^{2-} -групп, вызывающих гашение рентгенолюминесцентного свечения;

— накопление дефектов типа $(\text{Mn}_{\text{IV}}^{2+}[(\text{V}_\text{O}^{2-})^\cdot(\text{CO}_2)]^\cdot)$, $\text{Mn}_{\text{IV}}^{2+}[(\text{V}_{\text{O}_2})^\cdot(\text{CO}_2)]^\cdot$ в структуре кальцита, приводящих к повышению интенсивности характеристической полосы (при 600 нм) РЛ-спектра.

Для мономинеральной флотации кальцита, флюорита и шеелита установлен оптимальный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки минералов ($t_{\text{обр}} \sim 10 - 50$ с) и реагентный режим флотации, оптимизированный по извлечению шеелита, обеспечивающие прирост извлечения кальцита на 8%, флюорита на 6% и шеелита на 10–12%. Данный факт свидетельствует о принципиальной возможности использования импульсных энергетических воздействий для решения проблемы повышения эффективности процесса флотационного обогащения кальцийсодержащих минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А. Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхностных нанобразований, электрохимические и сорбционные свойства халькопирита и сфалерита // ФТПРПИ. — 2012. — № 4. — С. 155–164.
2. 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.
3. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А., Копорулина Е. В., Анашкина Н. Е. Активация поверхности и направленное изменение физико-химических и технологических свойств галенита при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов // ФТПРПИ. — 2014. — № 3. — С. 154–169.
4. Рязанцева М. В., Бунин И. Ж. Модифицирование кислотно-основных свойств поверхности кальцита, флюорита и шеелита в процессе электромагнитной импульсной обработки // ФТПРПИ. — 2015. — № 5. — С. 140–145.
5. Нечипоренко А. П., Буренина Т. А., Кольцов С. И. Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых веществ // Журн. общей химии. — 1985. — Т. 55. — № 9. — С. 1907–1912.
6. Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых окислов и халькогенидов: автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. — СПб., 1995. — 508 с.
7. Танабе К. Твердые кислоты и основания. — М.: Мир, 1973. — 104 с.
8. Лупашко Т. Н., Шугина Т. Н., Силаве В. И., Таращан А. Н., Багмут Н. Н., Калиниченко А. М. Спектроскопические свойства флюорита как критерий металлогенетической типизации редкометалльных месторождений // Щелочной магматизм Земли и его рудоносность: материалы Междунар. (стран СНГ) совещ. — Киев, 2007. — С. 153–159.
9. Красильщикова О. А., Таращан А. Н., Платонов А. Н. Окраска и люминесценция природного флюорита. — Киев: Наук. думка, 1986. — 224 с.
10. Барский Л. А., Кононов О. В., Ратмирова Л. И. Селективная флотация кальцийсодержащих минералов. — М.: Недра, 1979. — 232 с.
11. Таращан А. Н. Люминесценция минералов. — Киев: Наук. думка, 1978. — 296 с.