

УДК 622.765

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ЗАКРЕПЛЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ  
НА ПОВЕРХНОСТИ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ,  
СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ И ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСКОПИИ**

**Т. Н. Матвеева, В. А. Минаев, Н. К. Громова**

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

Методами оптической, сканирующей электронной и лазерной микроскопии получены новые экспериментальные данные о характере формирования адсорбционного слоя хелатообразующего реагента МДТК и экстракта борщевика на поверхности сульфидных минералов, входящих в состав поликомпонентных руд. Установлено избирательное закрепление МДТК на халькопирите с образованием устойчивого нерастворимого в воде комплексного соединения с медью, равномерно покрывающего всю поверхность минерала. На поверхности пирита впервые определено интенсивное образование темно-коричневых кристаллов продукта окисления МДТК — диморфолинтиурамдисульфида, химически адсорбированного на минерале и устойчивого к многократной отмывке водой. Морфолиндитиокарбамат не взаимодействует с поверхностью арсенопирита и шеелита и не образует устойчивых фаз реагента с компонентами в составе этих минералов. Экстракт борщевика не десорбирует МДТК и фиксируется на предварительно адсорбированном собирателе в виде тонкой голубоватой пленки, исчезающей при отмывке водой. На арсенопирите и шеелите обнаруживается незначительное количество отдельных мелких “вкраплений” борщевика.

*Сульфидные минералы, оптическая, электронная и лазерная микроскопия, морфолиндитиокарбамат, экстракт борщевика*

DOI: 10.15372/FTPRPI20230418

Эффективность флотационного извлечения рудных минералов во многом зависит от набора применяемых флотореагентов и селективности их воздействия на поверхность разделяемых минеральных компонентов. Исследование механизма воздействия новых реагентов направленного действия на малоразмерные минеральные комплексы является фундаментальной научной задачей. Практическое применение полученных новых знаний позволит разработать реагентные режимы, отвечающие повышенным требованиям к качеству флотационных концентратов и снижению потерь целевых металлов с хвостами обогащения [1 – 10].

В Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН в рамках научной школы академика В. А. Чантурия проводятся исследования по разработке, изучению и апробации новых видов флотационных реагентов направленного действия, обеспечивающих повышение извлечения цветных и благородных металлов из труднообогатимых руд

и техногенных продуктов [1, 2, 11 – 14]. Изучение формирования адсорбционного слоя реагента на поверхности минералов, входящих в состав поликомпонентных руд и хвостов обогащения, проводится с применением современного аналитического оборудования и комплекса методов, включающего УФ- и ИК-фурье-спектроскопию, потенциометрию, оптическую, аналитическую растровую электронную и сканирующую лазерную микроскопию. Применение комплексного подхода позволило теоретически и экспериментально обосновать новые виды реагентов для флотационного извлечения цветных и благородных металлов из труднообогатимых руд [11 – 14].

В настоящее время методы аналитической микроскопии широко используются в исследованиях микроструктуры и свойств геоматериалов на микро- и наноразмерном уровне при воздействии различных реагентов в процессах флотации. Аналитическая растровая электронная микроскопия позволяет анализировать малоразмерные минеральные комплексы в широком диапазоне увеличений и разрешений и оценивать качественный элементный состав образцов и новообразований реагентов на минеральной поверхности. Сканирующая лазерная конфокальная микроскопия дает возможность фиксировать тонкие пленки адсорбированных реагентов и характер их распределения по поверхностям минеральных зерен, а также локализацию участков их преимущественной концентрации. При помощи программного обеспечения определяются линейные размеры фаз реагента и площадь поверхности, занимаемой реагентным покрытием. Оптическая микроскопия используется для оптико-минералогических исследований и автоматического анализа изображений структурно-текстурных параметров минералов.

Особое внимание уделяется изучению характера вкрапленности рудных минералов, содержащих цветные и благородные металлы. Количественная оценка состава малоразмерных минеральных комплексов, морфологическая характеристика зерен и другие структурные свойства напрямую влияют на раскрытие рудных минералов в процессах измельчения. Это определяет возможность селективного выделения минеральных компонентов во флотационные концентраты в результате эффективного закрепления реагентов на межзерновых границах с наиболее нарушенными атомными связями, дислокациями граничного окисления.

Цель данного исследования — развитие представлений о характере воздействия флотационных реагентов на поверхность минералов, входящих в состав поликомпонентных сульфидных руд, с применением методов оптической, сканирующей электронной и лазерной микроскопии.

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

Исследование выполнялось на аншлифах штучных образцов полиметаллической руды Малиновского месторождения, природно обогащенных рудными минералами. Малиновское месторождение расположено в Центральном Приморье на территории Дальнереченского муниципального района. Оно относится к золотосульфидно-кварцевой формации и характеризуется сложным поликомпонентным составом руд. Основную промышленную ценность имеют золото, серебро и медь. Сульфидная минерализация в рудных телах распределена крайне неравномерно. Количество сульфидов в рудах изменяется в широких пределах: 5 – 80 %, в среднем составляя 10 – 15 %. Основные сульфидные минералы — арсенопирит, пирит, халькопирит и пирротин. Гораздо реже в составе руд отмечается шеелит, молибденит, магнетит, сфалерит, галенит, блеклая руда (тетраэдрит), самородное золото, сложные сульфосоли систем Pb – Bi – Sb – S. Содержания основных полезных компонентов в рудах месторождения крайне неравномерное и колеблется в широком интервале. Содержание в анализируемой пробе по данным химического анализа: Au — 1.4 г/т, Ag — 50.3 г/т, Cu — 1.3 %, As — 1 %, Fe — 8.6 %, Pb — 0.05 %, Bi — 0.01 %, W — 0.08 %, Sb — 0.002 %. Основные концентрации Au сосредоточены в арсенопирите и халькопирите [15].

В качестве исследуемых модифицирующих реагентов испытаны морфолиндитиокарбамат (МДТК) и экстракт борщевика (ЭБ). Данные реагенты выбраны на основе проведенных ранее исследований, которые показали селективность их действия по отношению к золотоносным сульфидным минералам при флотации поликомпонентных сульфидных руд [8, 9]. В аналитической химии благодаря способности к комплексообразованию МДТК применяют для фотометрического определения Cu, Co, Ni. При флотации этот реагент может быть использован в качестве дополнительного собирателя медных и золотосодержащих минералов.

Экстракт листьев борщевика Сосновского богат и разнообразен по составу. Он содержит 20–25% углеводов, около 10% сахара, до 16% белков, до 14% каротина, 17% аминокислот, таннина, эфирных масел, кумаринов и фурукумаринов [16, 17]. Природные кумарины — биологически активные соединения, относящиеся к группе фенольных соединений и обладающие широким спектром антиоксидантной, антиканцерогенной, антикоагулянтной активности. Кумарины являются циклическими соединениями и способны образовывать комплексные соединения с переходными металлами.



Растительные экстракты борщевика могут содержать циклические соединения с гидрофильными группами и образовывать комплексные соединения с переходными металлами, что может быть использовано при селективной флотации поликомпонентных руд.

Для первичного минералогического описания использовался цифровой оптический микроскоп Olympus BX51 с аналитическим комплексом Минерал С7, состоящим из одноименного программного обеспечения (ПО) и камеры высокого разрешения. Программным комплексом осуществляется микрофотосъемка изучаемых аншлифов в отраженном свете при увеличении не более пятикратного. С помощью ПО автоматически определялись минералы после единичного указания пользователем зерен конкретных минералов и выдавался статистический отчет по каждому полю зрения. Отчет включал в себя сведения о минеральном составе образца, размерах зерен каждого минерала, сведениях о взаимных сростках минералов — процентная составляющая каждого варианта сростков и размеры сростков, информация о массовой доле минералов в сростках и качестве сростков.

Следующий этап — подробное исследование аншлифа, в ходе которого выявлялись микроскопические особенности образца, дефекты поверхности, определялась чистота поверхности, выбирались участки для нанесения модифицирующего реагента и проводилось их микрофотографирование с пошаговым наращиванием кратности увеличения (использовалось 10-, 20-, 50-кратное увеличение). Для этих целей применялся программно-аппаратный комплекс лазерного конфокального микроскопа Keyence VK-9700. Данный микроскоп оснащен фиолетовым лазером, позволяющим получать цветные изображения рельефа поверхности высокой четкости и осуществлять бесконтактные численные измерения неровностей рельефа.

Наблюдение и съемка проводились с помощью ПО VK-Viewer. Результатом съемки выбранного участка аншлифа является набор из четырех снимков: смешанного лазерного и цветного снимка, отображающего наиболее четко рельеф поверхности шлифа и в то же время обладающего цветами, приближенными к естественным; цветного снимка, полученного в отраженном свете без применения лазера и дающего возможность наблюдать истинные цвета изучаемого образца; лазерного снимка, представляющего собой черно-белое высокоточное изображе-

ние рельефа поверхности шлифа; цветовой карты высот поверхности, позволяющей точно идентифицировать поднятия или впадины в рельефе шлифа. Анализ изображения осуществляется с помощью программного обеспечения VK-Analyzer, которое дает возможность проводить двухмерные и трехмерные измерения.

Поверхность аншлифа после нанесения модифицирующего реагента на выбранные участки повторно исследовалась. Для идентификации пленок реагента выбирался наиболее характерный тип изображения. В ходе исследования применялся комплекс измерений: перепадов высот поверхности рельефа, линейных размеров новообразованных фаз реагента, площадей объектов на поверхности аншлифа. Измерение площадей выполнялось на основе цветного снимка путем заливки подобранным градиентом области объекта [6].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аналитическим сканирующим электронным микроскопом LEO 1420VP и лазерным сканирующим микроскопом Keyence VK-9700 изучалось состояние поверхности аншлифа до и после взаимодействия с реагентами.

Исследование аншлифа, приготовленного из штучного образца полиметаллической руды Малиновского месторождения, показало, что он представлен в основном халькопиритом, арсенипиритом, пиритом и шеелитом (рис. 1).

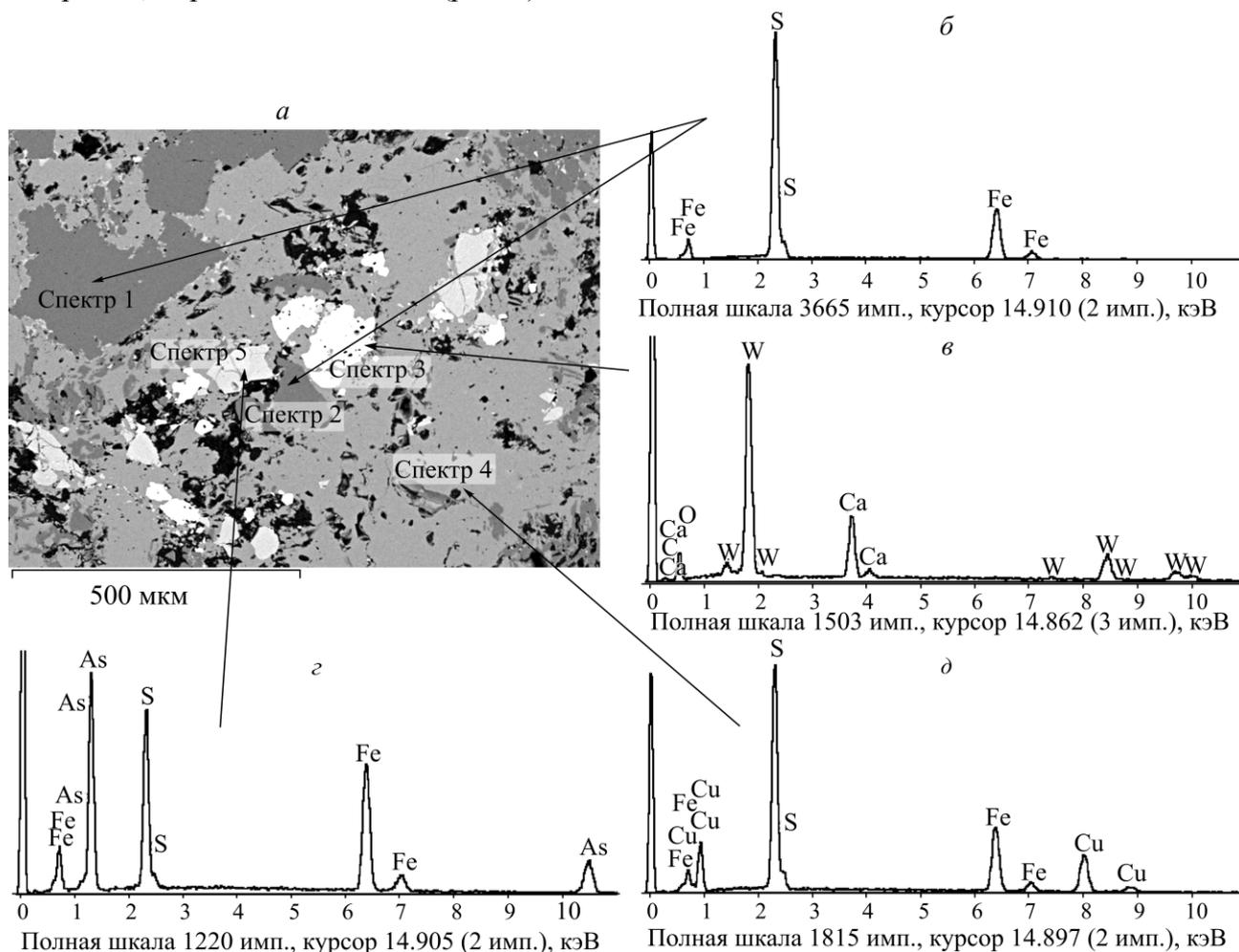


Рис. 1. Микрофотография поверхности исходного аншлифа руды Малиновского месторождения, полученная на электронном микроскопе (а), и энергодисперсионные спектры пирита (б), шеелита (в), арсенипирита (з), халькопирита (д)

Микроскопическое изучение аншлифа с использованием программного обеспечения Минерал С7 (SIAMS) позволило установить, что 48 % площади поверхности рудных минералов занято халькопиритом, 30 % — пиритом, 18 % арсенопиритом и около 4 % — шеелитом. Халькопирит составляет основную минеральную массу, в которой присутствуют вкрапленники остальных минералов, разброс размеров зерен которых изменяется в широких пределах. Наиболее мелкие зерна представлены арсенопиритом, средний линейный размер которых составляет в основном 125 мкм. Зерна шеелита в большинстве своем по длинной стороне не превышают 300 мкм. В образце наблюдаются зерна пирита с размерами до 1 см, однако в среднем их преобладающая длина находится в интервале 125–250 мкм. Около половины всех сростков вкрапленных минералов представлены сростками пирита и арсенопирита. Все остальные варианты сростков находятся в подчиненных количествах. При этом шеелит чаще всего наблюдается в сростках с арсенопиритом (в 87 % случаев). Для всех вкрапленных минералов определяется среднее преобладающее качество 25–75 % для разных минеральных вариаций сростков.

На рис. 2а представлено изображение поверхности исходного аншлифа Малиновской руды, полученное с помощью лазерного микроскопа.

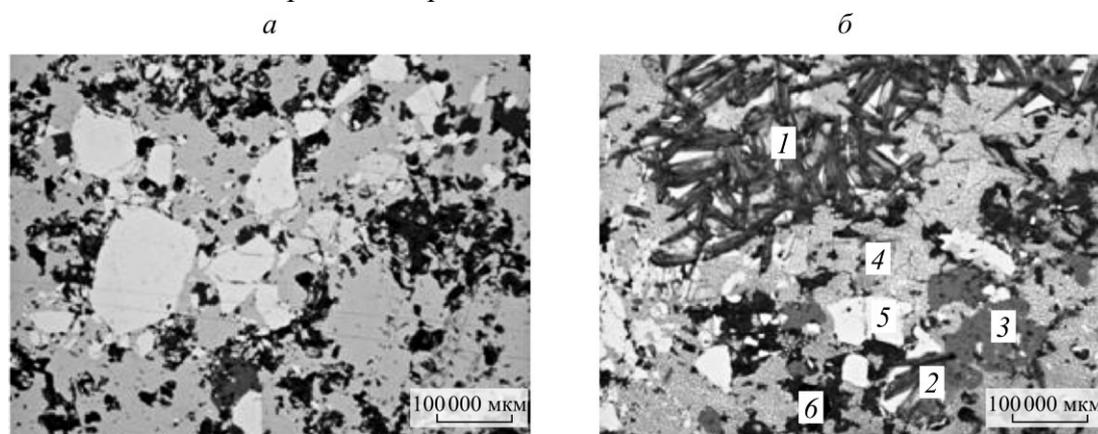


Рис. 2. Снимки поверхности аншлифа руды Малиновского месторождения, полученные на лазерном микроскопе до (а) и после (б) контакта с реагентом МДТК: 1, 2 — кристаллоподобные образования на пирите; 3 — шеелит; 4 — халькопирит; 5 — арсенопирит; 6 — алюмосиликат

В результате обработки аншлифа раствором МДТК на поверхности минералов происходит избирательная адсорбция реагента с образованием органических фаз различной формы, внешнего вида, размеров и прочности закрепления (рис. 2б). На халькопирите обнаружено формирование дискретной пленки оранжево-коричневого цвета, равномерно покрывающей всю поверхность минерала. Ранее образование подобной пленки наблюдалось на индивидуальном аншлифе халькопирита и методами УФ-спектроскопии и потенциометрии установлено наличие морфолиндитиокарбамата меди [13, 14, 18, 19].

На зернах пирита отмечается появление темно-коричневых кристаллоподобных образований (рис. 2б), вероятно, относящихся к продукту окисления МДТК — диморфолинтиурамдисульфиду (МДТК)<sub>2</sub> [18, 20]. На микрофотографии электронного микроскопа также отчетливо видны кристаллоподобные новообразования на пирите (рис. 3а). В энергодисперсионном спектре этого участка (рис. 3б) помимо пиков S и O, входящих в структуру реагента, определяются и пики Fe, которые могут относиться как к подложке пирита (рис. 3в), так и морфолиндитиокарбамату железа. На арсенопирите и шеелите закрепление фаз реагента не обнаружено.

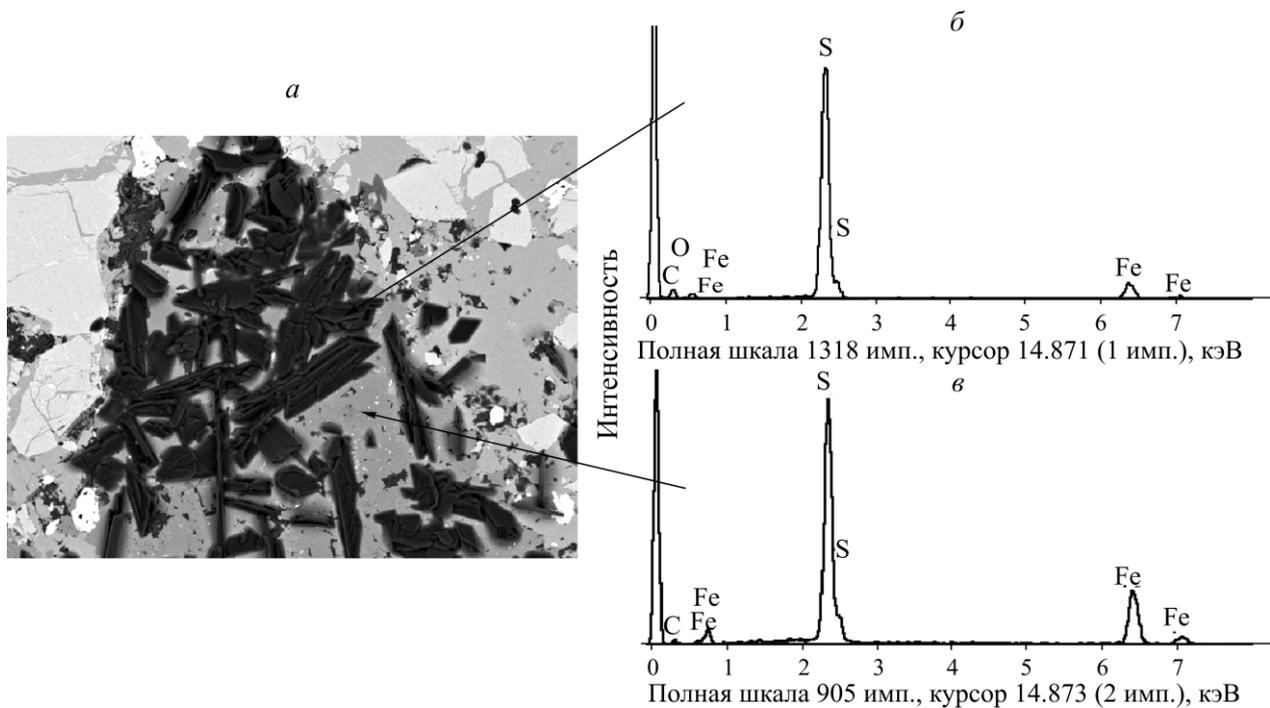


Рис. 3. Микрофотография поверхности аншлифа руды Малиновского месторождения, полученная на электронном микроскопе после контакта с реагентом МДТК (а), и энергодисперсионные спектры кристаллоподобных новообразований (б), пирита (в)

После воздействия экстракта борщевика кристаллоподобные образования на пирите сохраняются (рис. 4а).

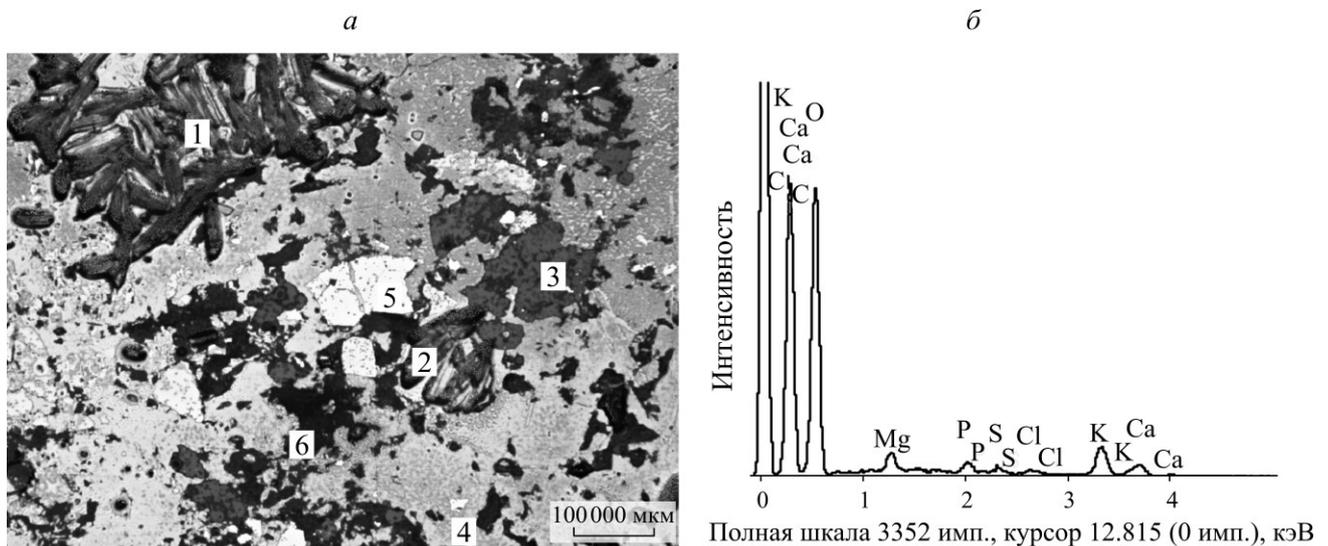


Рис. 4. Снимок, полученный на лазерном микроскопе, поверхности аншлифа руды Малиновского месторождения, обработанного МДТК и ЭБ (а), и энергодисперсионный спектр экстракта из листьев борщевика (б): 1, 2 — кристаллоподобные образования на пирите; 3 — шеелит; 4 — халькопирит; 5 — арсенопирит; 6 — алюмосиликат

В энергодисперсионном спектре экстракта из листьев борщевика наблюдаются пики углерода, кислорода, калия, кальция, магния, фосфора, серы и хлора (рис. 4б). На халькопирите также сохраняются фазы МДТК (мелкие, распределенные по всей поверхности минерала), при

этом борщевик адсорбируется поверх МДТК в виде тонких пленок голубовато-серого и желто-коричневого цвета. На арсенопирите и шеелите обнаруживается незначительное количество отдельных мелких “вкраплений” борщевика (рис. 4а).

После многократной отмывки водой с поверхности минералов исчезают пленки экстракта борщевика, а на халькопирите сохраняются фазы МДТК в виде мелких, распределенных по всей поверхности минерала дискретных формирований морфолиндитиокарбамата меди. На пирите сохраняются кристаллоподобные образования реагента.

Устойчивость соединений МДТК на халькопирите и пирите свидетельствует о прочной химической связи реагента с поверхностными центрами этих минералов — ионами Cu (II) в структуре халькопирита, склонными к образованию малорастворимых соединений с хелатообразующими соединениями, и поверхностью пирита, обладающего сильными окислительными свойствами [21]. На арсенопирите и шеелите отсутствуют “вкрапления” борщевика, поверхность чистая.

### ВЫВОДЫ

Применяя комплексные методики, возможно проследить воздействие реагента на целевые минералы, установить индивидуальный характер формирования адсорбционного слоя реагента на их поверхности, определить размеры пленок реагента и прочность их закрепления.

Визуализирована избирательная адсорбция хелатообразующих реагентов — морфолиндитиокарбамата МДТК и экстракта борщевика на зернах халькопирита, пирита, арсенопирита и шеелита в составе аншлифа штучного образца полиметаллической руды (на примере руды Малиновского месторождения).

Установлено формирование кристаллоподобных образований на пирите, химически адсорбированных на поверхности минерала, вероятно, относящихся к диморфолинтиурамдисульфиду (МДТК)<sub>2</sub> и морфолиндитиокарбамату железа. Подтверждено образование устойчивой дискретной фазы МДТК-Cu на халькопирите. Показано, что МДТК не адсорбируется на арсенопирите и шеелите; экстракт борщевика фиксируется на предварительно адсорбированной фазе собирателя на халькопирите и пирите, в меньшей степени покрывая поверхность арсенопирита и шеелита, и отмывается водой.

Модифицирование поверхности рудных минералов устойчивыми комплексами реагентов может способствовать селективному извлечению минералов в разноименные концентраты при флотации поликомпонентных руд.

Авторы выражают благодарность кандидату геол.-мин. наук Е. В. Копорулиной за помощь в проведении исследований на сканирующем электронном микроскопе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chanturiya V. A. and Kondratiev S. A. Contemporary understanding and developments in the flotation theory of non-ferrous ores, *Miner. Proc. Extr. Metall. Rev.*, 2019, Vol. 40, No. 6. — P. 390–401.
2. Chanturia V. A. and Getman V. V. Experimental investigation of interaction between modified thermomorphic polymers, gold and platinum in dressing of rebellious precious metal ore, *J. Min. Sci.*, 2015, Vol. 51, No. 3. — P. 580–585.
3. Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Каюмов А. А. Теория и практика разделения минералов массивных упорных полиметаллических руд цветных металлов. — М.: Горная книга, 2019. — 507 с.
4. Соложенкин П. М. Развитие принципов выбора реагентов для флотации минералов сурьмы и висмута // Докл. АН РАН. — 2016. — Т. 466. — № 5. — С. 599–562.

5. **Рябой В. И., Шепета Е. Д.** Влияние поверхностной активности и гидрофобизирующих свойств диалкилдитиофосфатов на флотацию медных мышьяксодежащих руд // Обогащение руд. — 2016. — № 4. — С. 29–34.
6. **Александрова Т. Н., Орлова А. В., Таранов В. А.** Повышение эффективности переработки комплексных медных руд варьированием реагентного режима // ФТПРПИ. — 2020. — № 6. — С. 116–124.
7. **Lotter N. O. and Bradshaw D. J.** The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation, Min. Eng., 2010, Vol. 23, No. 11–13. — P. 945–951.
8. **Ramesh Bala P., Venkatesh P., and Abdul Jabbar A.** Influence of dithiocarbamate on metal complex and thin film depositions, Int. J. Innovative Res. Sci., Eng. and Technol., 2014, Vol. 3, No. 8. — P. 15301–15309.
9. **Ly N., Nguyen T., Zoh K.-D., and Joo S.-W.** Interaction between diethyldithiocarbamate and Cu(II) on gold in non-cyanide wastewater, Sensors, 2017, Vol. 17, No. 11. — P. 1–12.
10. **Semushkina L., Abdykirova G., Mukhanova A., and Mukhamedilova A.** Improving the copper-molybdenum ores flotation technology using a combined collecting agent, Minerals, 2022, Vol. 12. — 1416.
11. **Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Минаев В. А.** Количественная оценка адсорбционного слоя комбинированного диэтилдитиокарбамата на халькопирите и арсенопирите методом измерения параметров рельефа поверхности // Цв. металлы. — 2018. — №7. — С. 27–32.
12. **Matveeva T. N., Chanturiya V. A., Getman V. V., Gromova N. K., Ryazantseva M. V., Karkeshkina A. Y., Lantsova L. B., and Minaev V. A.** The effect of complexing reagents on flotation of sulfide minerals and cassiterite from tin-sulfide tailings, Min. Proc. Extractive Metallurgy Review, 2022, Vol. 43, No. 3 — P. 346–359.
13. **Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Ланцова Л. Б.** Экспериментальное обоснование собирателей класса циклических и алифатических дитиокарбаматов для извлечения золотоносных сульфидов из комплексных руд // ФТПРПИ. — 2021. — № 1. — С. 137–145.
14. **Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Ланцова Л. Б., Гладышева О. И.** К вопросу о механизме взаимодействия реагентов морфолиндитиокарбамата и цианэтилдиэтилдитиокарбамата с низкоразмерным золотом на поверхности сульфидных минералов при флотации труднообогатимых золотосодержащих руд // ФТПРПИ. — 2022. — № 4. — С. 98–107.
15. **Доброшевский К. Н.** Геологическая позиция и минералого-геохимические особенности Малиновского золоторудного месторождения (Центральное Приморье): автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. — Владивосток, 2019. — 27 с.
16. **Мусихин П. В., Сигаев А. И.** Исследование физических свойств и химического состава борщевика Сосновского и получение из него волокнистого полуфабриката // Современные наукоемкие технологии. Технические науки. — 2006. — № 3. — С. 65–67.
17. **Орлин Н. А.** Об извлечении кумаринов из борщевика // Успехи современного естествознания. Биологические науки. — 2010. — № 3. — С. 13–14.
18. **Бырько В. М.** Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 23 с.
19. **Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н.** Медь. Аналитическая химия элементов. — М.: Наука, 1990. — 279 с.
20. **Likussar W., Beyer W., and Wawsclrinck O.** Untersuchungen über das morpholin-N-dithiocarbonsaure Morpholinium (MDCM) als Reagens in der quantitativen Analytik. VII, Mikrochim acta, 1969, Vol. 5, Issue 5, P. 974–980.
21. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. — М.: Руда и Металлы, 2008. — 272 с.

*Поступила в редакцию 18/V 2023*

*После доработки 26/VI 2023*

*Принята к публикации 30/VI 2023*