

УДК 622.765

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МЕДИ
КАК АКТИВАТОРА ФЛОТАЦИИ СФАЛЕРИТА

С. А. Воробьев¹, Е. А. Бурдакова^{1,2}, А. А. Сарычева²,
М. Н. Волочаев^{3,4}, А. А. Карачаров¹, М. Н. Лихацкий¹, Ю. Л. Михлин¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярский научный центр СО РАН,
E-mail: yekspatz@ya.ru, ул. Академгородок, 50/24, 660036, г. Красноярск, Россия

²ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”,
просп. Свободный, 79, 660041, г. Красноярск, Россия

³Институт физики им. С. М. Киренского СО РАН, Красноярский научный центр СО РАН,
ул. Академгородок, 50/38, 660036, г. Красноярск, Россия

⁴Сибирский государственный университет науки и технологий им. М. Ф. Решетнева,
просп. им. газеты “Красноярский рабочий”, 31/5, 660037, г. Красноярск, Россия

Сравнивается действие ионов меди и наночастиц сульфида меди на флотацию сфалерита Горевского месторождения с н-бутилксантогенатом калия и в безреагентном режиме. Коллоидные частицы ковеллиноподобной фазы размером 4–8 нм, полученные при взаимодействии меди (II) и сульфид-ионов в водных растворах, охарактеризованы методами динамического рассеяния света, электронной микроскопии и дифракции, поверхность сфалерита после реакций с ионами меди и золями CuS — методами измерения дзета-потенциала и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что извлечение сфалерита флотацией после активации наночастицами несколько ниже, чем при действии растворов ионов меди одинаковой концентрации, и становится выше при увеличении продолжительности активации и флотации, что указывает на более медленную флотацию. Механизм действия наночастиц CuS можно объяснить тем, что они создают не только активные центры для закрепления собирателя, увеличивающие гидрофобность и адсорбцию собирателя, но и способствуют формированию особого микрорельефа на поверхности раздела фаз “твердое–жидкость”, обеспечивающего прорыв пленки жидкости и закрепление частиц сфалерита на пузырьке воздуха при их столкновении.

Наночастицы, сульфид меди, флотация, сфалерит, активаторы, динамическое рассеяние света, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.15372/FTPRPI20210115

Пенная флотация является основным методом обогащения руд цветных металлов, в котором наряду с собирателями (ксантогенаты, дитиофосфаты и др.), повышающими гидрофобность частиц, применяются и растворы других реагентов — модификаторы флотации, повышающие контрастность свойств поверхности и позволяющие разделять близкие по свойствам минералы [1–5]. В частности, для повышения извлечения сфалерита

необходимо добавление активатора, обычно сульфата двухвалентной меди [6–10]. Недостаток использования медного купороса состоит в том, что одновременно со сфалеритом могут активироваться и другие минералы, например пирит [5, 6]. Механизм активации сфалерита и других сульфидов много лет остается предметом дискуссий [5–10]. Можно считать установленным, что ионы меди не образуют, видимо, собственной фазы сульфида на поверхности сфалерита, а создают смешанный сульфид цинка и меди, содержащий ионы Cu^+ и некоторый избыток серы в виде ди- и полисульфидных анионов. Активация медью позволяет сделать поверхность сфалерита более гидрофобной и способствует закреплению собирателя в виде диксантогена [11], образует наночастицы ксантогената меди. В условиях флотации возможно также образование наноразмерных сульфидов меди как в объеме пульпы, так и на поверхности минералов. Кроме того, обычное измельчение создает значительную массу ультрадисперсных, субмикро- и наноразмерных частиц, сопоставимую с количеством флотореагентов. В связи с этим встает вопрос о влиянии наночастиц на флотацию и о механизме их действия, а также о возможности прямого применения наночастиц в качестве флотореагентов. Одним из возможных механизмов является промотирование гидрофобными наночастицами разрыва пленки смачивающей воды на поверхности минералов [12]. Так показана возможность использования полистирольных и латексных наночастиц при флотации стеклянных шариков как модельных частиц [12–15], пентландита [16] и угольной пыли [17]. В [18] предложено применение механически активированных сульфидов меди, фактически — наночастиц оксигидроксида меди (II), при цинковой флотации руды Артемьевского и Жезказганского (Казахстан) месторождений.

Цель данной работы — установление влияния наночастиц сульфида меди на активацию и последующую флотацию сфалерита. Подобраны условия получения стабильных гидрозолей, охарактеризованы золи и наночастицы, осажденные на инертной подложке и сфалерите. Сравняется состояние поверхности сфалерита до и после обработки наноразмерным сульфидом меди и раствором медного купороса, а также результаты флотации после различной реагентной обработки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Технический *n*-бутил ксантогенат калия очищался двойной перекристаллизацией из ацетона и хранился при температуре $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Остальные используемые реактивы имели квалификацию “хч” и дальнейшей очистке не подвергались. Растворы реагентов готовили непосредственно перед проведением экспериментов с применением деионизированной воды.

Синтез гидрозолей сульфида меди проводили при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$, смешивая по 5 мл водных растворов медного купороса и сернистого натрия, концентрации которых варьировали в пределах 2–12 и 2–17 мМ соответственно. В результате образовывались гидрозоли от черно-бурого до черного цвета, при увеличении концентрации более 20 мМ наблюдалось выпадение осадка черного цвета.

Сфалерит Жайремского месторождения без видимых включений примесей измельчали в яшмовой ступке непосредственно перед экспериментами до крупности $-0.1 + 0.074\text{ мм}$. Эксперименты по флотации проводили также с цинковым концентратом Новоангарского комбината (Горевское месторождение) состава, мас. %: Zn — 50.1, Cu — 1.5, Fe — 8.0 и SiO_2 — 3.0. Предварительно концентрат обрабатывали 0.5 М раствором сернистого натрия, тщательно промывали деионизированной водой и высушивали при комнатной температуре для десорбции остаточной концентрации реагентов.

Гидрозоли наночастиц сульфида меди для их изучения разбавляли деионизированной водой до концентрации 0.1 мМ. Показатель рН полученных зольей в зависимости от концентраций реагентов находился в диапазоне 5.8–7.5. Гидродинамический размер и ζ -потенциал наночастиц определяли методом динамического рассеяния света с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) при угле рассеяния 173° в поликарбонатной ячейке с Pd электродами. Измерение дзета-потенциала на частицах сфалерита и концентрата крупности $-0.1+0.074$ мм до и после активации выполняли электрокинетическим анализатором SurPASS 3 (Anton Paar GmbH, Австрия). В качестве электролита использовался раствор KCl (10 мМ), рН регулировали в диапазоне 3–11 растворами 0.1 М HCl и 0.1 М NaOH.

Исследование наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции осуществлялось на приборе HT7700 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 110 кВ. Каплю золя наносили на медную сетку, покрытую углеродной пленкой, и высушивали на воздухе. Распределение частиц по размерам оценивали по микрофотографиям для 1000 и более частиц.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на приборе SPECS (SPECS GmbH, Германия), оснащенный полусферическим анализатором PNOIBOS 150 MCD-9 с использованием монохроматического излучения Al K_α (1486.6 эВ). Давление в аналитической камере не хуже 10^{-9} мбар. Каплю золя сульфида меди наносили на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, высушивали при комнатной температуре и затем аккуратно ополаскивали деионизированной водой. Для исследования активации на свежееобновленную поверхность минерального сфалерита наносили каплю золя или раствора CuSO_4 , выдерживали 5 мин, после чего удаляли раствор и обильно промывали деионизированной водой. Эксперименты, проведенные с дисперсными материалами, дали аналогичные результаты. Спектры обрабатывали с помощью профилей пиков Гаусса–Лоренца после вычитания фона типа Ширли с использованием программного обеспечения CasaXPS.

Опыты по флотации с применением мономинеральной фракции сфалерита Жайремского месторождения крупностью $-0.1+0.074$ мм проводили в трубке Халлимонда. Масса навески составляла 1 г, время контактирования минерала с каждым реагентом 1 мин. Продолжительность флотации равнялась 2.5 мин, опыты выполнялись при комнатной температуре. Флотацию цинкового концентрата осуществляли при комнатной температуре в одну операцию или с дробным съемом пены во флотомашине механического типа 189 ФЛ (НПК “Механобр-Техника”, Россия). Объем камеры флотомашины 150 мл, масса навески 50 г. Реагентный режим предусматривал подачу активаторов (CuSO_4 или наночастицы CuS) в количестве 0–600 г/т, агитацию в течение 1–10 мин, после чего вводили н-бутил ксантогенат калия в количестве 0 или 50 г/т и пенообразователь Т-92 (50 г/т) и проводили флотацию в течение 2.5 мин при расходе воздуха 10 мл/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и характеристика наночастиц сульфида меди. Изучение реакции образования наночастиц сульфида меди как функции их гидродинамического размера (рис. 1а) показало, что наиболее мелкие частицы формировались при минимальной концентрации медного купороса и молярном отношении $S:Cu=1.1$ и более. В этом же диапазоне концентраций и молярных отношений (рис. 1б) наблюдался высокий отрицательный дзета-потенциал частиц $-40 \div -50$ мВ, обуславливающий их агрегативную стабильность (по крайней мере в течение 3 дней).

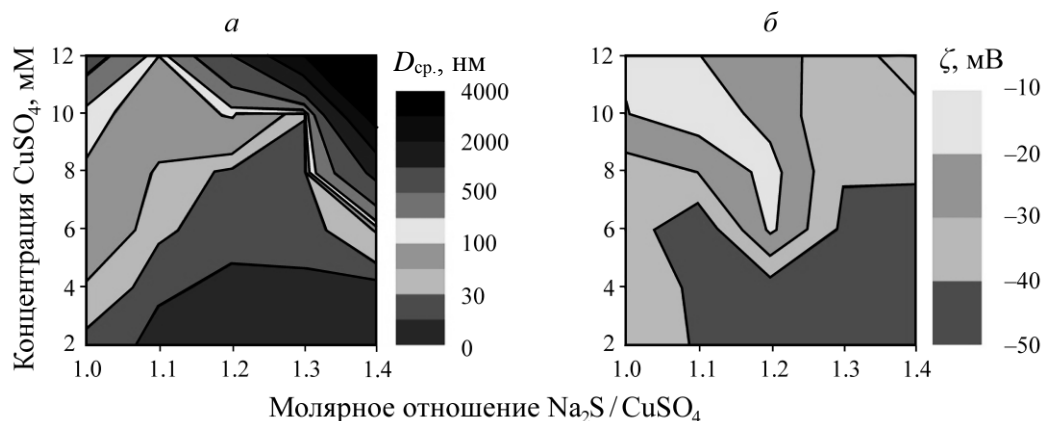


Рис. 1. Зависимость среднего гидродинамического размера наночастиц сульфида меди (а) и их дзета-потенциала (б) от концентрации медного купороса и молярного отношения $\text{Na}_2\text{S} : \text{CuSO}_4$ при pH 5.8–7.5

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2) показало, что форма образующихся частиц округлая, но с повышением концентрации реагентов отмечалось появление агрегированных и удлинённых частиц. Средний размер частиц увеличивался с ростом концентрации сульфата меди (рис. 2в) до 8.4 нм при молярном отношении S : Cu = 1.1.

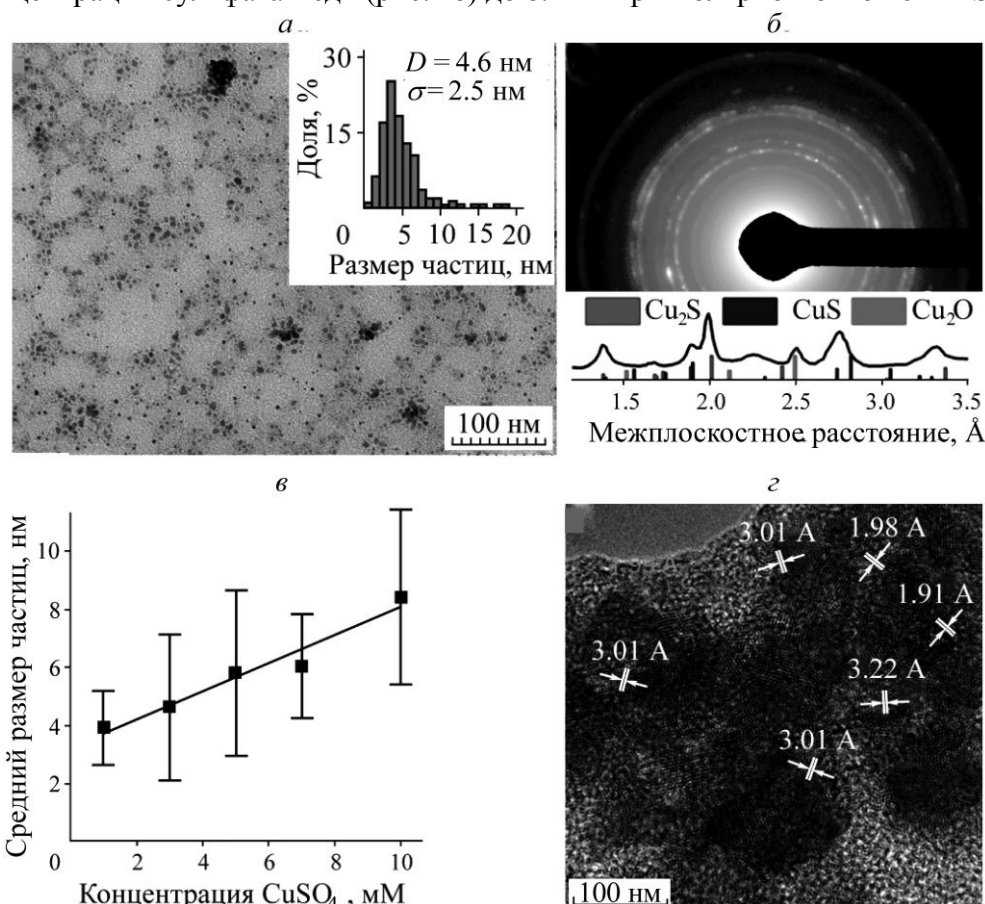


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ частиц сульфида меди с гистограммой распределения по размеру (а), электронограмма с профилем интенсивности (б), зависимость среднего размера частиц от концентрации CuSO_4 при молярном отношении S : Cu = 1.1 (в) и микрофотография ПЭМ высокого разрешения (з)

Электроннограмма полученных частиц (рис. 2б) содержала набор дифракционных колец с межплоскостными расстояниями, принадлежащих, по-видимому, смеси фаз ковеллина CuS (PDF 04-004-8687) и некоторого количества халькозина Cu_2S (PDF 04-011-0713) и Cu_2O (PDF 01-080-7711). На изображениях микроскопии высокого разрешения (рис. 2г) обнаружены межплоскостные расстояния 3.22, 3.01, 1.99 и 1.90 Å, также характерные для фаз типа Cu_2S и CuS . Однако точное определение соотношений и структур фаз Cu_{2-x}S затруднительно ввиду их разупорядочения.

Анализ поверхности наночастиц методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии приведен на рис. 3. Спектр $\text{Cu } 2p$ демонстрирует основной пик $\text{Cu } 2p_{3/2}$ при 932.4 эВ, в то время как спутники встряски при 944-948 эВ, характерные для Cu^{2+} [19, 20], отсутствуют. Положение пика оже-спектра $\text{Cu } L_3\text{MM}$ (не приведено) при 917.6 эВ также указывает, что медь в основном находится в состоянии Cu^+ , характерном для сульфидов меди, в том числе ковеллина [19, 20]. Линия $\text{S } 2p$ содержала четыре компоненты с энергиями связи при 161.1, 161.8, 162.9 и 167.4 эВ, относящимися к моносульфидным (S^{2-}), дисульфидным (S_2^{2-}), полисульфидным (S_n^{2-}) анионам и тиосульфату соответственно. При этом отношение вкладов площадей $\text{S}_2^{2-} : \text{S}^{2-}$ равно 2 : 1, как для фазы ковеллина CuS [20]. Линия $\text{O } 1s$ содержала компоненты при 532.4 и 533.4 эВ, характерные для кислорода сорбированной воды, и при 531.0 эВ для гидроксида, видимо частично окисленной поверхности частиц [19, 20].

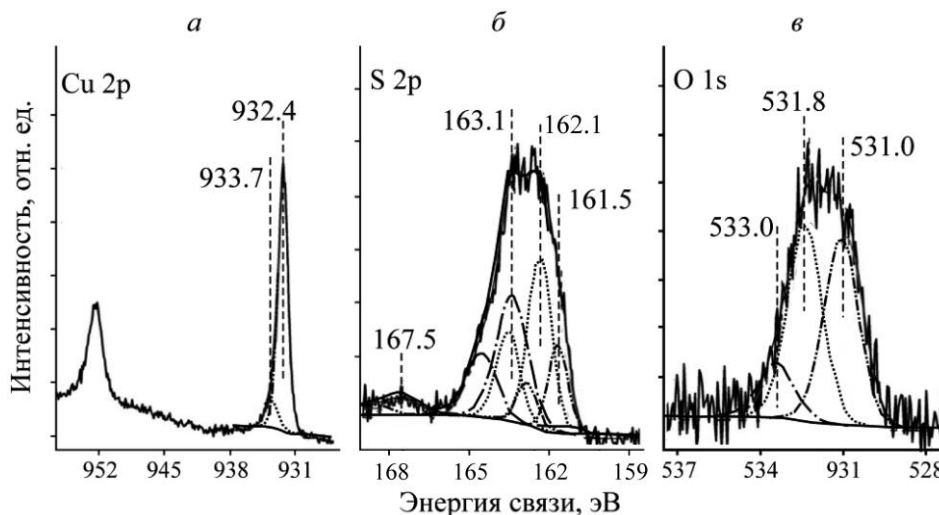


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры наночастиц сульфида меди, полученных при молярном отношении $\text{S} : \text{Cu} = 1.1$ и осажденных на подложку высокоориентированного пирографита

Таким образом, из спектров РФЭС можно заключить, что образец в основном представлял собой фазу ковеллина CuS с некоторым количеством кислорода на поверхности, связанного в виде гидроксид-ионов. Более подробное описание поведения и свойств коллоидных частиц сульфидов меди, образующихся в реакции ионов меди и сульфид-ионов, можно найти в [20].

Использование наночастиц сульфида меди в качестве активатора флотации цинкового концентрата. Исследования флотации сфалерита, выполненные на мономинеральной фракции сфалерита (в трубке Халлимонда) и цинковом концентрате, показали схожие результаты, в том числе в присутствии собирателя. На рис. 4 представлены результаты флотации

цинкового концентрата без реагента-собирателя и с *n*-бутилксантогенатом калия с применением растворов медного купороса и синтезированных наночастиц для активации. В условиях отсутствия собирателя извлечение сфалерита в пенный продукт не превышает 22–28 %, при использовании реагентов-активаторов извлечение сфалерита растет одновременно с повышением их расхода до 300 г/т. Затем наблюдается снижение извлечения, связанное с повышением гидрофильности частиц при сорбции продуктов гидролиза избыточного количества меди (I, II) [6,10]. В присутствии ксантогената калия выход пенного продукта достигал 71–74 % при расходе активаторов 300 г/т. В целом, зависимости извлечения минерала от расхода реагентов-активаторов (с применением коллектора и в безколлекторном режиме) имели схожий вид, но извлечение было выше на 1–5% при использовании водных растворов медного купороса.

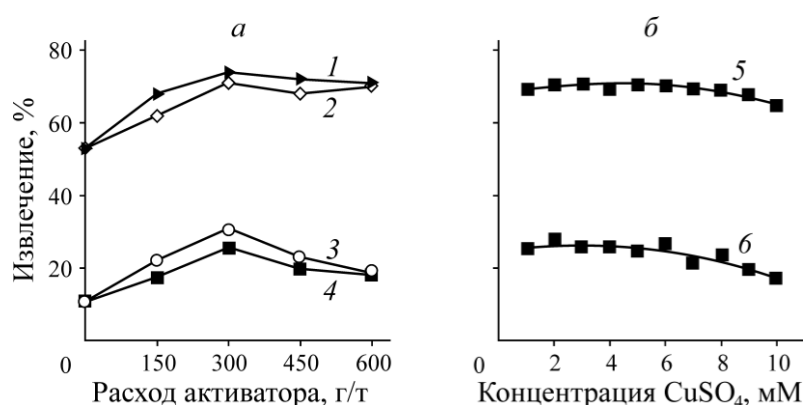


Рис. 4. Зависимость извлечения сфалерита в пенный продукт от расхода медного купороса — 1, 3 и наночастиц сульфида меди — 4, 2 (а) и от концентрации сульфата меди, использованного для синтеза наночастиц при фиксированном расходе 300 г/т, — 5, 6 (б) в отсутствии — 3, 4, 6 и присутствии — 1, 2, 5 *n*-бутил ксантогената калия (50 г/т)

При фиксированном расходе активатора 300 г/т изучена зависимость извлечения сфалерита в пенный продукт как функция концентрации сульфата меди при получении наночастиц при молярном отношении $S : Cu = 1.1$, т. е. фактически от размера наночастиц (рис. 4б). Видно, что при концентрации в интервале 1–6 мМ выход пенного продукта находится на одном уровне, однако с дальнейшим ростом концентрации происходит снижение извлечения сфалерита. В присутствии собирателя извлечение продукта ожидаемо возрастает, но характер кривой меняется мало. Видимо, увеличение среднего размера частиц (рис. 2в) приводит к повышению их устойчивости и снижению удельной скорости растворения и осаждения на поверхности сфалерита. Кроме того, снижается количество частиц и эффективная площадь минерала при их сорбции.

В отсутствие собирателя исследовано влияние продолжительности активации на показатели обогащения с помощью метода дробного съема пены (рис. 5). Увеличение продолжительности агитации при фиксированном расходе активатора 300 г/т приводит к увеличению извлечения сфалерита в пенный продукт. Зависимости имеют схожий вид для двух активаторов, однако при времени активации 10 мин наибольшее извлечение 45 % достигнуто с применением наночастиц сульфида меди. Анализ данных дробного съема пены по методике [21] (рис. 5б) показал, что для всех условий скорость снижается медленно на всем протяжении процесса, а максимальная скорость флотации наблюдалась для минерала, активированного в течение 10 мин с использованием синтезированных частиц сульфида меди.

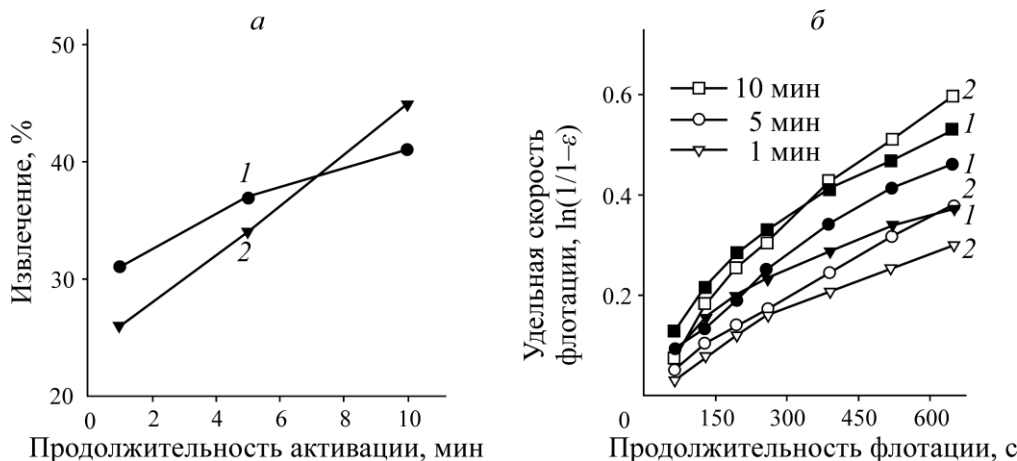


Рис. 5. Зависимость извлечения сфалерита в пенный продукт от продолжительности активации (а) и соответствующие удельные скорости флотации (б) при использовании в качестве активатора медного купороса (1) и наночастиц сульфида меди (2)

Анализ поверхности сфалерита методами измерения дзета-потенциала и РФЭС. Зависимость дзета-потенциала исходного сфалерита от рН, измеренная по потенциалу протекания (рис. 6), имела обычный вид с положительным значением в кислой среде и отрицательным в щелочной и изоэлектрической точкой при 7.5 [22]. Активация раствором CuSO_4 приводила к снижению дзета-потенциала в кислых средах и появлению локального максимума в диапазоне рН 4–6 (рис. 6, кривая 2), что может быть связано с окислительным растворением сфалерита и образованием элементной и/или полисульфидной серы [22]. При активации сфалерита растворами наночастиц сульфида меди дзета-потенциал в кислой и нейтральной среде снижается сильнее (рис. 6, кривая 3), и характер его изменения можно объяснить более слабым окислением сульфида цинка. При рН около 9 кривые совпадают.

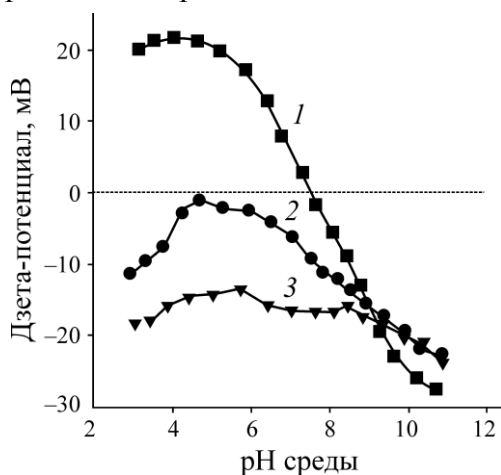


Рис. 6. Зависимость дзета-потенциала от рН для исходного сфалерита (1) и после его активации водными растворами CuSO_4 (2) и наночастицами CuS (3)

На рис. 7 приведены РФЭС спектры для исходных и активированных поверхностей сфалерита. Спектр S 2р исходного сфалерита содержит компоненту только моносulfидной серы при 161.5 эВ, однако после активации раствором медного купороса происходит появление компонент ди- и полисульфидной серы при 162.1 и 163.1 эВ соответственно. Линия $\text{Cu } 2p_{3/2}$

имеет основной максимум при 932.4 эВ, что вместе с отсутствием спутников встряски при 944–948 эВ и положением максимума оже-линии Cu L₃MM при 917.3 эВ указывает на основное состояние Cu (I). Согласно данным O 1s и обзорным спектрам, общая концентрация хемосорбированного кислорода снижалась в 3 раза. Это указывает на увеличение гидрофобности поверхности, которую можно объяснить окислением сфалерита ионами Cu(II) с увеличением концентрации серы и появлением полисульфидных анионов.

В случае активации наночастицами сульфида меди (рис. 7) концентрации меди, избыточной серы и полисульфидных анионов на поверхности сфалерита ниже, а количество кислорода больше. Это предполагает меньшую степень окисления сфалерита и осаждения ионов меди, и меньшую гидрофобность поверхности. Вклад непосредственно наночастиц меди, по-видимому, невелик из-за их малой удельной площади.

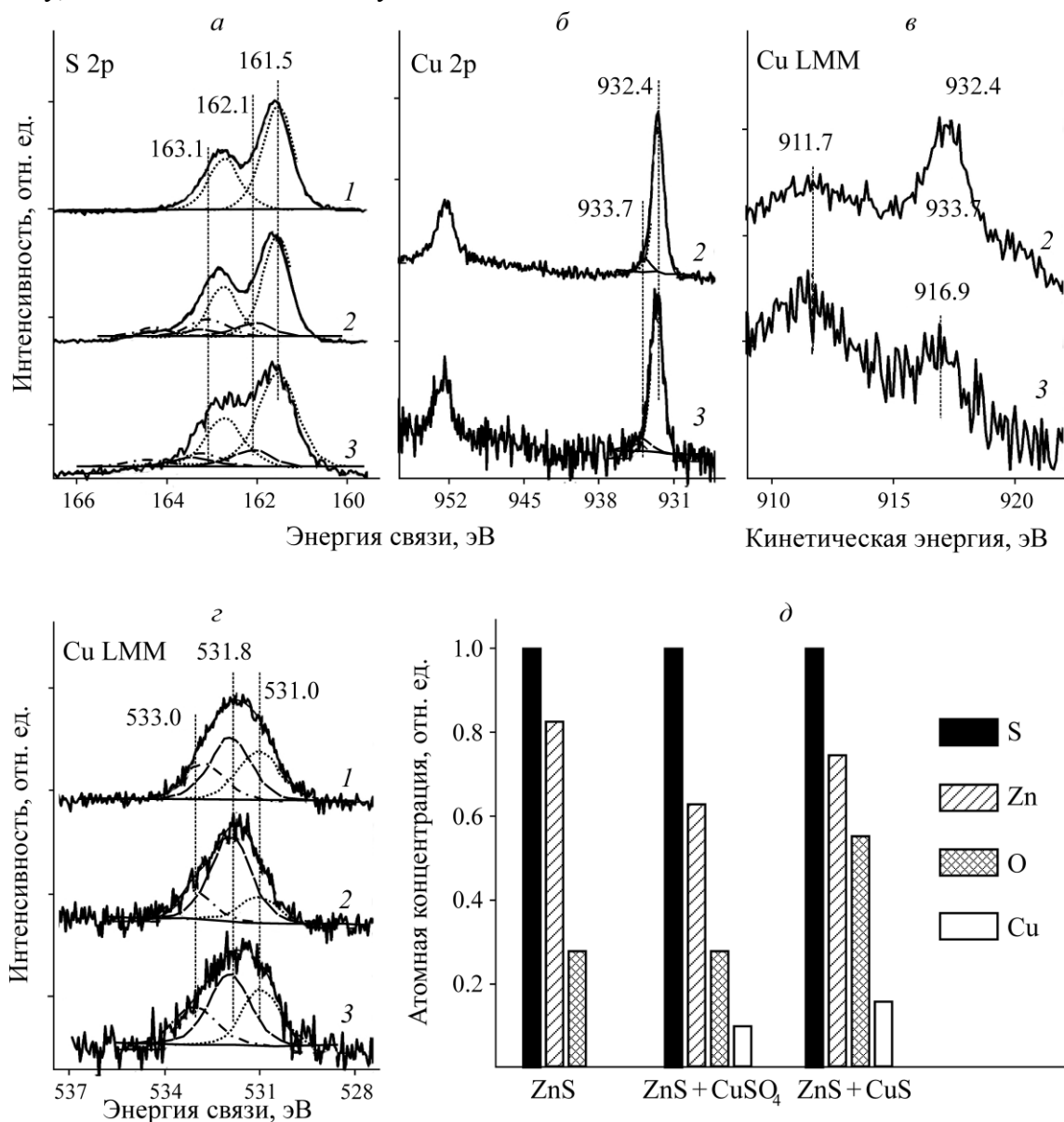


Рис. 7. Спектры РФЭС (а–г) сфалерита исходного — 1, активированного раствором медного купороса — 2, активированного золев наночастиц сульфида меди — 3 и относительные атомные концентрации элементов на поверхности (д)

ВЫВОДЫ

Выполнен синтез наночастиц сульфида меди при взаимодействии водных растворов медного купороса и сульфида натрия при различной концентрации и молярном отношении реагентов. Показано, что наиболее стабильные и однородные наночастицы образуются при минимальной концентрации $\text{CuSO}_4 = 2$ мМ и молярном отношении $\text{S} : \text{Cu} \geq 1.1$. Синтезированные наночастицы проявляли высокую агрегативную стабильность на протяжении трех дней и в интервале рН 6.5–11.0. С помощью методов электронной дифракции, ПЭМ и РФЭС выявлено, что частицы представляли собой преимущественно фазу типа ковеллина CuS с примесью полисульфидной серы.

Эксперименты по изучению активирующего эффекта коллоидных растворов наночастиц CuS в сравнении с традиционно используемым раствором CuSO_4 при флотации мономинеральной фракции сфалерита и цинкового сульфидного концентрата показали, что активаторы имели схожую эффективность. Однако извлечение сфалерита в пенный продукт флотации наночастицами CuS было ниже при малом времени кондиционирования и увеличивалось с увеличением его продолжительности, что, видимо, связано с медленным высвобождением и осаждением ионов меди на сфалерите. Измерение зависимости дзета-потенциала от рН и анализ поверхности с помощью РФЭС показали, что активация ионами меди приводит к окислению и гидрофобизации сфалерита, меньшему (более медленному) в случае наночастиц. Более высокое извлечение сфалерита при больших временах активации можно объяснить тем, что создаваемый наночастицами микрорельеф способствует разрыву смачивающей пленки жидкости, что приводит к лучшему закреплению на воздушном пузырьке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Абрамов А. А.** Собрание сочинений. Флотация. Сульфидные минералы. — М.: Горная кн., 2013. — Т. 8. — 704 с.
2. **Физико-химические основы** теории флотации / О. В. Богданов и др. — М., 1983. — 264 с.
3. **Авдохин В. М.** Основы обогащения полезных ископаемых. Технология обогащения полезных ископаемых: в 2 т. — М.: МГУ, 2006. — Т. 2. — 417 с.
4. **Chanturiya V.A. and Kondratiev S.A.** Contemporary understanding and developments in the flotation theory of non-ferrous ores, *Miner. Process and Extr. Metall. Rev.*, 2019, 40(6). — P. 390–401.
5. **Finkelstein N. P.** The activation of sulphide minerals for flotation: a review, *Int. J. Miner. Process.*, 1997, Vol. 52. — P. 81–120.
6. **Chandra A.P. and Gerson A.R.** A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite, *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 2009, Vol. 145. — P. 97–110.
7. **Mikhlin Y., Karacharov A., Tomashevich Y., and Shchukarev A.** Interaction of sphalerite with potassium n-butyl xanthate and copper sulfate solutions studied by XPS of fast-frozen samples and zetapotential measurement, *Vacuum*, 2016, Vol. 125. — P. 98–105.
8. **Гаврилова Т. Г., Кондратьев С. А.** Влияние физической формы сорбции собирателя на активацию флотации сфалерита // ФТПРПИ. — 2020. — № 3. — С. 131–143.
9. **Коновалов И. А., Кондратьев С. А.** Флотационная активность солей ксантогеновой кислоты // ФТПРПИ. — 2020. — № 1. — С. 114–123.
10. **Wang X., Forssberg E., and Bolin N. J.** The aqueous and surface chemistry of activation in the flotation of sulphide minerals — a review. Part I: An Electrochemical Model, *Miner. Process. and Extr. Metall. Rev.*, 1989, Vol. 4. — P. 135–165.

11. **Mikhlin Y.** X-ray photoelectron spectroscopy in mineral processing studies, *Appl. Sci.*, 2020, Vol. 10. — P. 5138.
12. **Yang S. and Pelton R.** Nanoparticle flotation collectors II: The role of nanoparticle hydrophobicity, *Langmuir*, 2011, Vol. 27. — P. 11409–11415.
13. **Yang S., Pelton R., Abarca C., Dai Z., Montgomery M., Xu M., and Bos J. A.** Towards nanoparticle flotation collectors for pentlandite separation, *Int. J. Miner. Process.*, 2013, Vol. 123. — P. 137–144.
14. **Yang S., Pelton R., Montgomery M., and Cui Y.** Nanoparticle flotation collectors III: The role of nanoparticle diameter, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, Vol. 4. — P. 4882–4890.
15. **Abarca C., Yang S., and Pelton R. H.** Towards high throughput screening of nanoparticle flotation collectors. *J. of Colloid and Interface Sci.*, 2015, Vol. 460. — P. 97–104.
16. **Yang S., Pelton R., Abarca C., Dai Z., Montgomery M., Xu M., and Bos J. A.** Towards nanoparticle flotation collectors for pentlandite separation, *Int. J. Miner. Process.*, 2013, Vol. 123. — P. 137–144.
17. **An M., Liao Y., Gui X., Zhao Y., He Y., Liu Z., and Lai Q.** An investigation of coal flotation using nanoparticles as a collector, *Int. J. Coal Preparation and Utilization*, 2020, Vol. 40(10). — P. 679–690.
18. **Бектурганов, Н. С., Тусупбаев Н. К., Турысбеков Д. К., Семушкина Л. В., Ержанова Ж. А.** Изучение влияния новых наноактиваторов на флотуемость сфалерита // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья: материалы Междунар. совещ. (Плаксинские чтения). — Томск, 2013. — С. 211–214.
19. **Mikhlin Yu., Nasluzov V., Ivaneeva A., Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Krylov A., Zharkov S., and Motta Meira D.** Formation, evolution and characteristics of copper sulfide nanoparticles in the reactions of aqueous cupric and sulfide ions, *Materials Chemistry and Physics*, 2020, Vol. 255. — P. 123600.
20. **Fantauzzi M., Elsener B., Atzei D., Rigoldi A., and Rossi A.** Exploiting XPS for the identification of sulfides and polysulfides, *RSC Adv.*, 2015, Vol. 5. — P. 75953–75963.
21. **Белоглазов К. Ф.** Закономерности флотационного процесса. — М.: Metallurgizdat, 1946. — 144 с.
22. **Popov S. R. and Vucinic D. R.** The ethylxanthate adsorption on copper-activated sphalerite under flotation-related conditions in alkaline media, *Int. J. Miner. Process.*, 1990, Vol. 30. — P. 229–244.

Поступила в редакцию 16/XII 2020

После доработки 14/I 2021

Принята к публикации 15/I 2021