

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.73

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТОВ

И. Ж. Бунин, В. А. Чантурия, Н. Е. Анашкина, М. В. Рязанцева

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

Методами инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКФС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), микроскопии и микротвердомерии изучено изменение структурно-химических свойств поверхности и микротвердости порообразующих минералов кимберлитов в результате воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения (МЭМИ). По данным ИКФС и РФЭС, нетепловое воздействие МЭМИ вызывало нарушение микроструктуры поверхности минералов-диэлектриков вследствие образования микротрещин, следов поверхностных пробоев и других дефектов, что приводило к эффективному разупрочнению порообразующих минералов и снижению их микротвердости в целом на 40–66 %.

*Порообразующие минералы кимберлитов, высоковольтные наносекундные импульсы, ИК-фурье-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, микроскопия, поверхность, микротвердость*

В последние годы как в России, так и за рубежом проводится широкий комплекс исследований по использованию нетрадиционных (немеханических) физических и физико-химических методов воздействия на минералы и минеральные суспензии с целью повышения селективности процессов дезинтеграции тонкодисперсных минеральных комплексов и вскрытия частиц на микро- и наноуровне, повышения контрастности физико-химических и технологических свойств минералов [1–21]. В процессах переработки алмазосодержащих кимберлитов актуальной задачей является разработка новых высокоэффективных методов повышения качества концентратов за счет разупрочнения кимберлита, обеспечивающих сохранность кристаллов алмазов в процессах измельчения (в цикле самоизмельчения) руд, и увеличения контрастности гидрофобных, липофобных, люминесцентных свойств алмазов и минералов породы [22, 23].

По мнению авторов [18, 19], метод *теплового* разрушения горных пород на основе использования для нагрева мощных СВЧ-генераторов имеет большие перспективы применения в технологических решениях процессов обогащения алмазосодержащих руд. Эксперименты [18] показали,

что процесс нагревания кимберлита (глубина скин-слоя  $\delta \sim 60$  см) до температуры 300–400 °С за несколько секунд СВЧ-мощностью в 600 Вт ( $f = 2.45$  ГГц) сопровождался серией взрывов, и происходило разрушение образцов. Эффективность процесса дезинтеграции кимберлитовых пород в процессе быстрого СВЧ-нагрева существенно повышалась за счет предварительной выдержки образцов в паровой ванне. Наличие в горной породе до  $\sim 5\%$  воды может привести при тепловом воздействии к разрушению материала из-за быстрого испарения влаги, вызывающего резкое повышение давления насыщенного пара в порах и микрополостях породы, а возникающие механические напряжения — превысить предел прочности геоматериала [18, 19].

В пионерных исследованиях по влиянию ионизирующих излучений на механические, физико-химические и электрохимические свойства минералов и процесс флотации получены следующие экспериментальные данные об изменении микротвердости [1]. При облучении датолита ( $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ , твердость по шкале Мооса 5–5.5) потоком нейтронов (Po-Be нейтронный излучатель) наблюдали увеличение микротвердости минерала на 49.5%, а облучение образцов циркона ( $\text{ZrSiO}_4$ , твердость по шкале Мооса 7–8) потоком  $\beta$ -частиц (источник изотопов  $\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$ ) приводило, наоборот, к разупрочнению поверхности минерала (микротвердость снижалась на 30.6%). В этих экспериментах установлено, что скорость изменения микротвердости максимальна при малых дозах облучения и приближалась к нулю при больших дозах. Облучение потоком  $\beta$ -частиц образцов кальцита не вызвало существенного изменения микротвердости минерала. Установленные особенности изменения микротвердости минералов авторы [1] объясняют механизмами образования и накопления радиационных дефектов в кристаллической решетке, что определяется балансом (динамическим равновесием) процессов генерации, термического и радиационного отжига дефектов.

В [9, 10, 12–17] впервые сформулированы условия реализации и рассмотрены возможные механизмы процесса дезинтеграции тонкодисперсных минеральных сред при воздействии коротких (наносекундной длительности  $\sim 1–10$  нс) электромагнитных импульсов с высокой напряженностью электрического поля  $E$  ( $\sim 10^7$  В/м). Энергетические воздействия данного типа относятся к так называемым *нетепловым* воздействиям, так как энергия каждого импульса не способна существенно изменить общую температуру объекта.

В [24] определены условия и характерные черты процесса нетеплового воздействия мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на естественные и искусственные среды различной природы: 1) температура  $T$  среды в целом, а также температура ее характерных сравнительно однородных элементов практически не изменяется,  $T_{\text{ср}}$  (до взаимодействия)  $\sim T_{\text{ср}}$  (после взаимодействия); 2) амплитуда напряженности электрического поля импульса  $E$  много больше амплитуды статического пробоя среды,  $E_{\text{макс. имп}} \gg E_{\text{стат. проб}}$ ; 3) длительность импульса  $\Delta t$  много меньше времени тепловой релаксации среды,  $\Delta t \ll \Delta t_{\text{тепл. рел. ср}}$ . При этом в течение времени, много меньшего характерных времен установления теплофизических свойств материалов, составляющих среду, локальная температура в процессе воздействия может быть высокой.

В сквозных разрядах в плотном слое частиц полупроводниковых рудных минералов (сульфидов), расположенном между электродами источника импульсного высоковольтного напряжения, происходит концентрация энергии в малых областях контакта между частицами, что сопровождается сильным локальным нагревом, плавлением и испарением минерального вещества в области контакта [25–27].

В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования механизма воздействия высоковольтных наносекундных импульсов на структурно-химические свойства поверхности и микротвердость породообразующих минералов кимберлитов (оливина, кальцита, серпентина) и образцов кимберлитовой породы месторождений Якутии с целью оценки эффективности использования МЭМИ в процессах рудоподготовки алмазосодержащих кимберлитов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на пробах измельченных минералов крупностью – 100+63 мкм и аншлифах размером 1×1×0.45 см. Для определения валовых содержаний элементов в минеральных пробах (табл. 1) использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (прибор Varian Vista CCD Simultaneous ICP-AES).

ТАБЛИЦА 1. Фазовый и химический состав проб оливина и серпентина (содержание минорных примесей не указано), мас. %

Образец	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Ni	Cr	Br
Оливин (Mg, Fe) <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	46.04	39.60	11.10	0.68	0.28	0.17	0.37	0.01	0.13
Серпентин (Mg, Al, Fe)Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	36.56	41.12	5.57	0.18	0.83	0.24	0.37	0.26	н/о

Методами оптической (ОМ) и лазерной сканирующей конфокальной (ЛСКМ) микроскопии показано, что проба *оливина* (Mg,Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] представлена зернами, состоящими преимущественно из зерен форстерита размером от 0.5 до 3 мм с небольшой примесью магнетита (рис. 1а). Зерна оливина характеризовались различной степенью окатанности (рис. 1б): хорошо окатанные зерна составляли около 40 % от объема пробы и имели размеры от 2 до 3 мм, среднеокатанные зерна имели меньший размер (1–2 мм) и составляли от объема шлиха около 35 %; мелкие (до 1 мм) осколки оливина составляли около 25 % от объема пробы. Цвет оливина изменялся от коричневатого-зеленого и желто-зеленого до слегка зеленоватого, почти бесцветного; все зерна прозрачны. Твердость минерала по шкале Мооса высокая 6.5–7, спайность средняя в одном направлении. Некоторые среднеокатанные зерна (менее 5 %) покрыты “рубашкой”, состоящей из магнетита. Магнетит образовывал как покрытия на поверхности зерен оливина, так и небольшие (менее 1 мм) зерна неправильной формы. Минерал имел черный цвет, металлический блеск, непрозрачен, с сильными магнитными свойствами. Твердость по шкале Мооса 5.5; спайность отсутствует.

Образцы *кальцита* представлены выколками по спайности (размером до 1×1 см) кристалла кальцита (исландский шпат; элементный состав и содержание примесей в пробе кальцита, мас. %: Ca — 40.68, F — 0.85, Si — 0.11, Fe — 0.10, Al — 0.05, Mg — 0.03, Ba — 0.02, Sr — 0.01). Минерал бесцветный, прозрачный, имеет стеклянный блеск и ступенчатый излом [28]. Кальцит обладает совершенной спайностью по направлениям ромбоэдра. Твердость по шкале Мооса 3.

*Серпентин* (X<sub>(2-3)</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, где X = Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni, Al, Zn, Mn) представлен плотным агрегатом, состоящим из скрытокристаллической массы (рис. 1в). Образец серпентина (лизардит – Mg<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, антигорит – (Mg, Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) имел темно-зеленый цвет, жирный блеск и твердость по шкале Мооса 2.5–4. Также на поверхности аншлифов наблюдались микровключения сульфидов (предположительно, миллерита NiS) и оксидов (возможно, хромита FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; магнезиохромита MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) размером менее 0.01 мм (рис. 1з).

Образцы кимберлитовой породы (плотных порфировых кимберлитов серого и зеленовато-серого цвета) представлены в виде плоскополированных пластин (аншлифов) размером 1×1×0.45 см. Методом оптической микроскопии показано, что во вкраплениях существенно преобладал в различной степени серпентинизированный оливин (от сильно измененного до полностью замещенного серпентином (рис. 2а)). Также встречались редкие зерна пироксенов размером 0.5–0.7 мм (рис. 2б), ильменита (в основном размером 0.2–0.3 мм и редкими зернами до 0.6 мм) (рис. 2в) и шпинелидов (0.1 мм). Кальцит заполняет пустоты и трещины в породе, образуя гнезда неправильной формы размерами до 2 мм (рис. 2в, г).

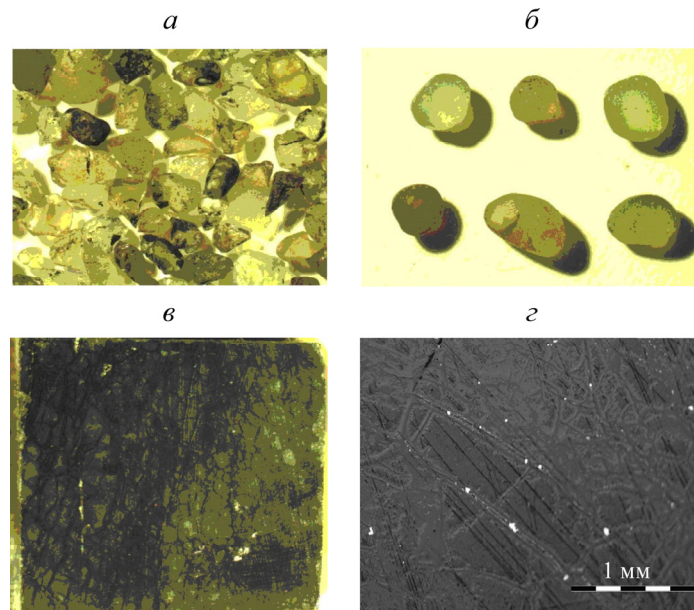


Рис. 1. ОМ-изображения зерен оливина с примесью магнетита (темное) (а, б) и поверхности аншлифа серпентина (в, г). Масштабная линейка 1 мм (г)

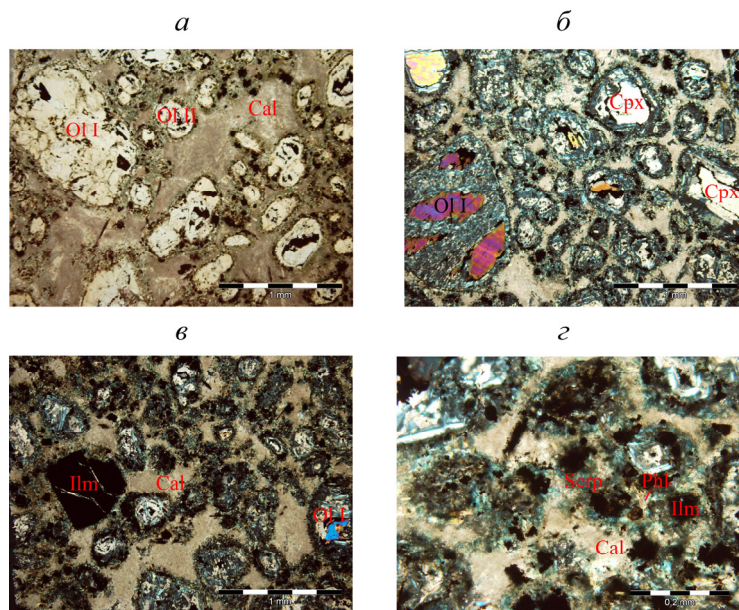


Рис. 2. Общий вид порфировых кимберлитов; вкрапленники оливина ОI, клинопироксена Срх, ильменита Ilm, а также флогопита Phl и кальцита Calc в связующей массе: а — ОМ-изображение при одном николе; б–г — в скрещенных николях. Масштабные линейки, мм: а–в — 1; г — 0.2

Обработку проб измельченных минералов и аншлифов высоковольтными наносекундными видеоимпульсами (МЭМИ [3, 9, 12, 15, 16]:  $\tau$  (фронта импульса)  $\sim 1-5$  нс,  $U$  (амп. имп)  $\sim 20$  кВ,  $E \sim 0.5 \cdot 10^7$  В/м, энергия в импульсе 0.1 Дж, частота повторения импульсов 100 Гц) проводили на лабораторной установке ИПКОН РАН, ООО НПП “ФОН” [3, 9]. Для анализа фазового состава поверхности минеральных частиц использовали методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения  $AlK_{\alpha}$ ) и ИК-фурье-спектроскопии (спектрометр IRAffinity-1 с приставкой диффуз-

ного отражения DRS-8000, Shimadzu). Подробное описание параметров и условий электроимпульсной обработки минеральных проб и методик РФЭС- и ИКФС-исследований поверхности сульфидных минералов приводится в [29, 30]. Изменения структурно-химических свойств поверхности минералов, вызванные электромагнитной импульсной обработкой, изучали методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ-РСМА, растровый электронный микроскоп LEO 1420VP с энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy 350).

Микротвердость пороодообразующих минералов в исходном состоянии и после обработки минеральных аншлифов наносекундными импульсами высокого напряжения определяли по методу Виккерса ( $HV$ , МПа) согласно ГОСТ-2999-75 (ISO 6507 — 1: 2005) на микротвердомере ПМТ-3М, оснащенный фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2. Значение микротвердости по методу Виккерса вычисляли по формуле  $HV = (0.189P/d^2) \cdot 10^6$ , где  $P$  — нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику  $H$ ;  $d$  — среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка, мкм.

Методика проведения экспериментов состояла в следующем: микротвердость серпентина, кальцита и кимберлитовой породы до и после обработки МЭМИ измеряли на плоскопараллельных полированных пластинах (аншлифах) в средней и периферийных областях (углах и/или краях) аншлифов при экспериментально выбранных нагрузках ( $P$ , г) на индентор (кальцит — 50 г, серпентин — 200 г, кимберлитовая порода — 100 г; время нагружения 10–15 с). В каждом эксперименте выполнено порядка десяти измерений микротвердости в каждой из пяти выбранных областей поверхности аншлифов и для каждого исследуемого состояния поверхности минералов.

Для проведения исследований зерна оливина запрессовывались в “шашки” диаметром 2.5 см с плоскопараллельными полированными поверхностями (краями), для каждой их которых определяли микротвердость трех зерен в пяти точках каждого зерна при нагрузке на индентор 200 г и выдержки груза 10–15 с. После электромагнитной импульсной обработки (для каждого режима) микротвердость оливина измерялась на тех же зернах в тех же областях. Во всех проведенных экспериментах по измерению микротвердости минералов разность значений длин диагоналей отпечатка от вдавливания алмазного наконечника в поверхность образцов не превышала 3 %.

Для анализа особенностей морфологии отпечатков алмазной пирамидки на поверхности пороодообразующих минералов использовали метод лазерной сканирующей конфокальной микроскопии (ЛСКМ). Микроскоп Keyence VK-9700 — цветной 3D лазерный сканирующий конфокальный (софокусный), с разрешением по оси  $z$  до 1 нм, совмещает удобство оптического микроскопа с функциями анализа данных растрового электронного микроскопа и точность лазерного профилометра [31].

#### АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

**ИК-фурье-спектроскопия.** Изменение состояния поверхности оливина и серпентина в результате обработки МЭМИ оценивалось по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения. В ИК-спектре оливина (рис. 3а) проявлялись в основном полосы, относящиеся к валентным, деформационным и крутильным колебаниям кремний-кислородного тетраэдра  $[\text{SiO}_4]$ . Основная полоса спектра  $\sim 800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  обусловлена расщеплением вырожденного асимметричного колебания  $\nu_3$  связи Si–O. Полосы спектрального интервала  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к расщеплению вырожденного асимметричного деформационного колебания  $\nu_4$  связи Si–O. Узкая полоса при  $3689\text{ см}^{-1}$  относится к адсорбированным на поверхности ОН-группам. Кроме того, анализ профиля ИК-спектра позволил сделать вывод о том, что анализируемый образец оливина представляет собой форстерит  $(\text{Mg}_2, \text{Fe})\text{SiO}_4$ , содержание которого в исследуемом образце (согласно [32]) составляет не менее 88 %.



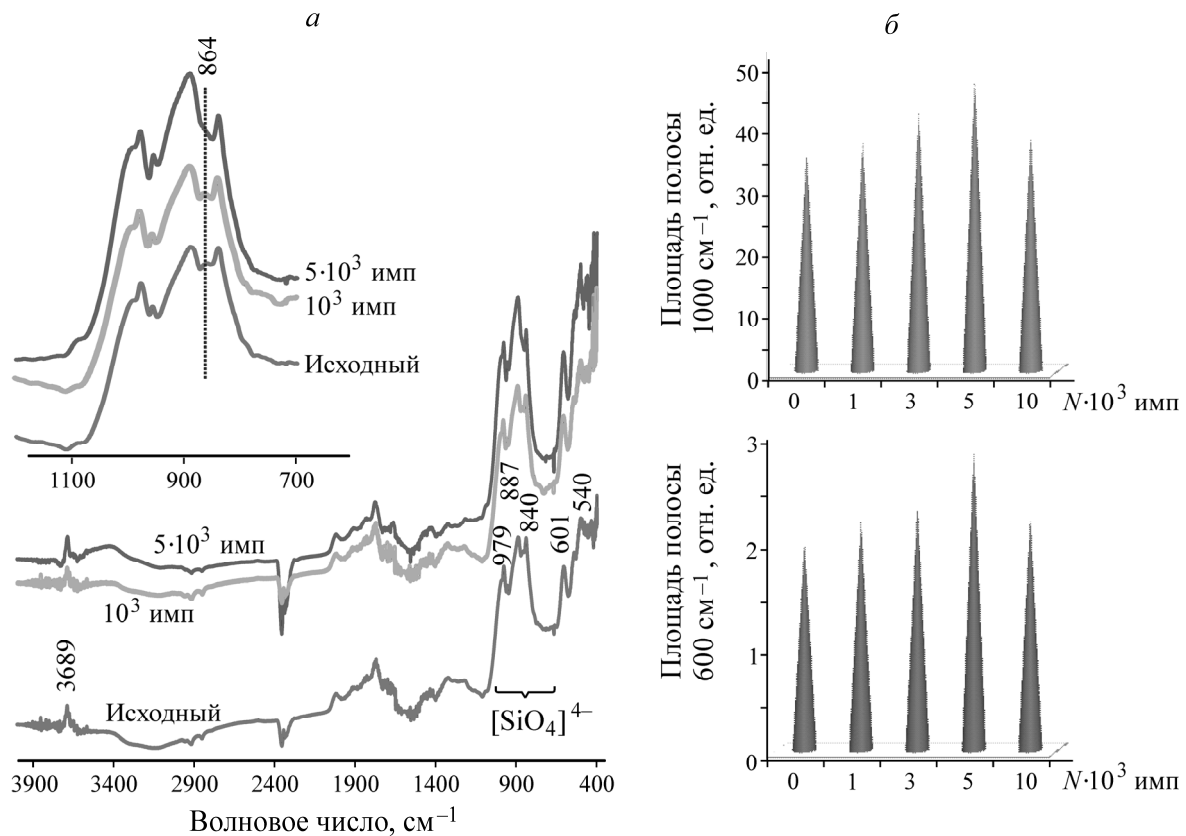


Рис. 3. ИК-спектры оливина до и после обработки МЭМИ (а) и влияние импульсного воздействия на интегральные характеристики спектров (б)

В ИК-спектре серпентина (рис. 4а) в области валентных колебаний связи О–Н ( $3700\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ) в спектре идентифицированы четыре полосы:  $3684, 3650, 3566, 3400\text{ см}^{-1}$ . Связь при  $3684\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям связи О–Н гидроксильных групп, координированных с тремя атомами магния в октаэдрическом слое; оставшиеся полосы ( $3650, 3566, 3400\text{ см}^{-1}$ ) ассоциированы с колебаниями гидроксильных групп, связанных с замещающими магнием катионами октаэдрического слоя минерала (в данном случае с Fe). В спектральном интервале  $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  диагностированы полосы при  $628, 960\text{ и }1080\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям связей Si–O и Si–O–Mg. Анализ особенностей профиля спектра минерала позволяет полагать, что исследуемый образец серпентина представлен антигоритом [33].

Обработка измельченных проб МЭМИ вызывала существенные изменения в спектрах минералов (рис. 3, 4). Изменения ИК-спектров оливина (рис. 3а) связаны с увеличением интенсивности (площади) полос поглощения  $750\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  (рис. 3б) и с исчезновением слабой полосы при  $864\text{ см}^{-1}$  в результате обработки МЭМИ в течение 50 с. Расчет интегральных характеристик спектров серпентина (рис. 4б) показал, что площадь полосы ( $850\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ ), относящейся к колебаниям связи кремний–кислород в тетраэдрах структуры минерала, увеличилась в 1.1–1.2 раза в результате импульсного воздействия.

Установленные изменения спектральных характеристик, вероятно, связаны с нарушением микроструктуры поверхностных слоев минералов и могут быть обусловлены такими процессами, как образование, перемещение и взаимодействие дефектов на различных структурных уровнях (дислокаций, микротрещин и других дефектов), а также процессами разупорядочения и аморфизации поверхности при действии импульсных электрических полей высокой напряженности.

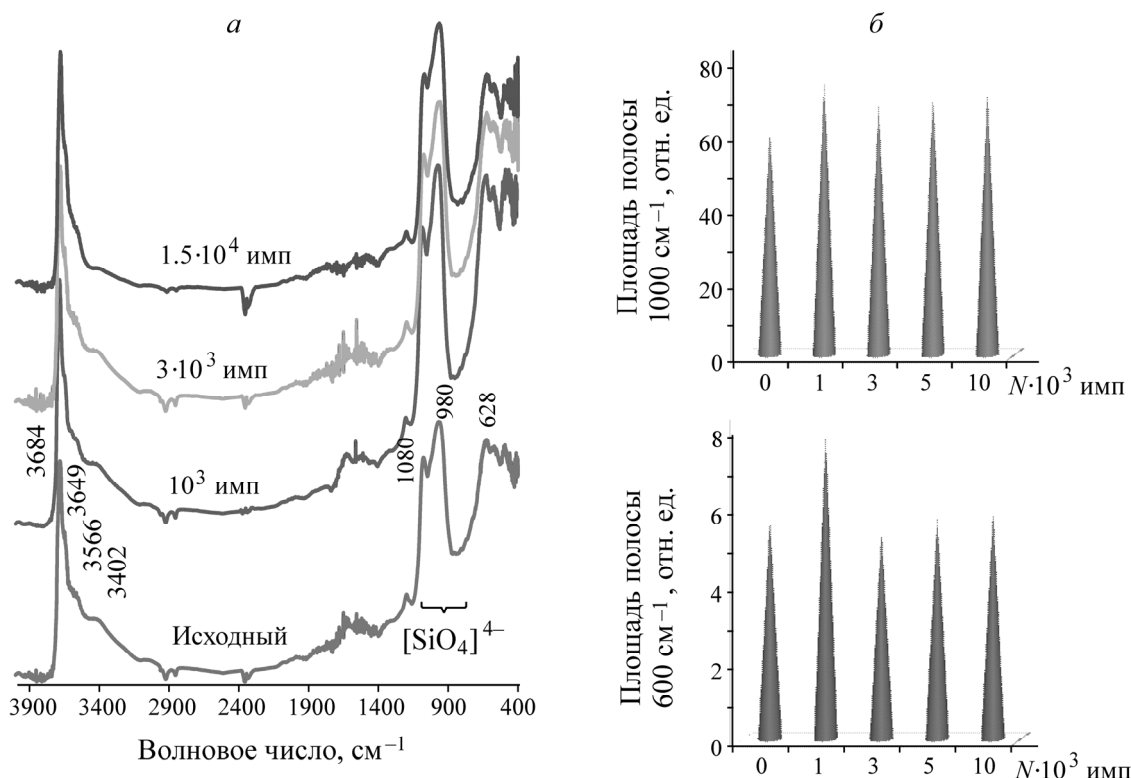


Рис. 4. ИК-спектры серпентина до и после обработки МЭМИ (а) и влияние импульсного воздействия на интегральные характеристики спектров (б)

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.** Результаты ИК-спектроскопии на примере серпентина подтверждены результатами РФЭС. В спектре электронов 2*p*-уровня кремния выделены две составляющие с энергиями связи 102.4 и 103.4 эВ, отнесенные к трехкоординированному кремнию Si<sup>3+</sup> и кремнию Si<sup>4+</sup> [34]. Спектр 1*s*-уровня кислорода разложен с учетом наличия трех состояний: так называемого мостикового кислорода Si–O–Si ( $E_{св} = 532.51$  эВ), кислорода связи Si–O–Mg ( $E_{св} = 531.61$  эВ) [35] и кислорода, связанного с магнием Mg–O ( $E_{св} = 530.8$  эВ) [36]. Спектр Mg2*s* слабо чувствителен к химическому состоянию магния, поэтому детально не анализировался [37]. Полученные данные представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. Изменение фазового состава поверхности серпентина в результате воздействия МЭМИ (по данным РФЭС), ат. %

Число МЭМИ, $N \cdot 10^3$ , имп	Si 2 <i>p</i>		O 1 <i>s</i>		
	Si <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Si–O–Si	Si–O–Mg	O–Mg
0	88.4	11.7	8.5	69.12	22.4
1.0	76.9	23.1	8.8	70.3	20.9
10.0	82.3	17.7	8.1	63.7	28.2

Анализ данных РФЭС показал, что в результате импульсного энергетического воздействия в течение  $t_{обр} \leq 10$  с ( $N \sim 10^3$  имп) происходило снижение доли (ат. %) трехвалентного кремния Si<sup>3+</sup> и увеличение атомной концентрации кремния в четырехвалентном состоянии Si<sup>4+</sup>. По всей видимости, это может быть вызвано эмиссией электронов с валентного уровня атома под действием высоковольтных наносекундных импульсов [25] и/или, вероятно, при взаимодействии минеральной поверхности с активными продуктами радиолитического распада воды [38].

Увеличение продолжительности импульсной обработки до 100 с ( $10^4$  имп), напротив, приводило к снижению атомной концентрации кремния  $\text{Si}^{4+}$  и одновременно к уменьшению поверхностной концентрации атомов кислорода, связанного в состоянии  $\text{Si-O-Mg}$ . Эти результаты указывают на разрыв связи между слоями магний-кислородных октаэдров и кремниевых тетраэдров, что приводило к разупорядочению структуры поверхности вследствие “сдвига” октаэдрического слоя из своего исходного “связанного” состояния. Одновременно происходило образование трехвалентного кремния  $\text{Si}^{3+}$ , предположительно, вследствие захвата одного из электронов, принадлежащих иону кислорода  $\text{O}^{2-}$  на вершине кремниевого тетраэдра [39].

Анализ данных РФЭС, проведенный в [28], показал, что воздействие высоковольтных наносекундных импульсов в диапазоне изменения дозы излучения  $N$  от  $10^3$  ( $t_{\text{обр}} \sim 10$  с) до  $3 \cdot 10^4$  (5 мин) не оказывало существенного влияния на фазовый состав поверхности частиц кальцита. Основным механизмом диссипации энергии импульсного электрического поля высокой напряженности являлся стадийный процесс селективной дезинтеграции минерала: раскрытие (разрыхление) межкристаллитных границ, образование и распространение трещин вдоль поверхностей спайности кристалла, а при увеличении продолжительности импульсного воздействия до  $t_{\text{обр}} \geq 50$  с — образование микрокристаллических фрагментов (микровыколов).

**Аналитическая электронная микроскопия.** По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ–РСМА) в результате электромагнитной импульсной обработки в течение  $t_{\text{обр}} \sim 10–100$  с на поверхности шлифов серпентина образовывались следы незавершенных поверхностных пробоев (рис. 5а, б); наблюдалась картина общего “разрыхления” поверхностного слоя минерала. Следы поверхностных пробоев отмечались в местах локализации микровключений оксидов (возможно, хромита и/или магнезиохромита, рис. 5в), сульфидов (возможно, миллерита, рис. 5г), других металлосодержащих микро- и нанофаз.

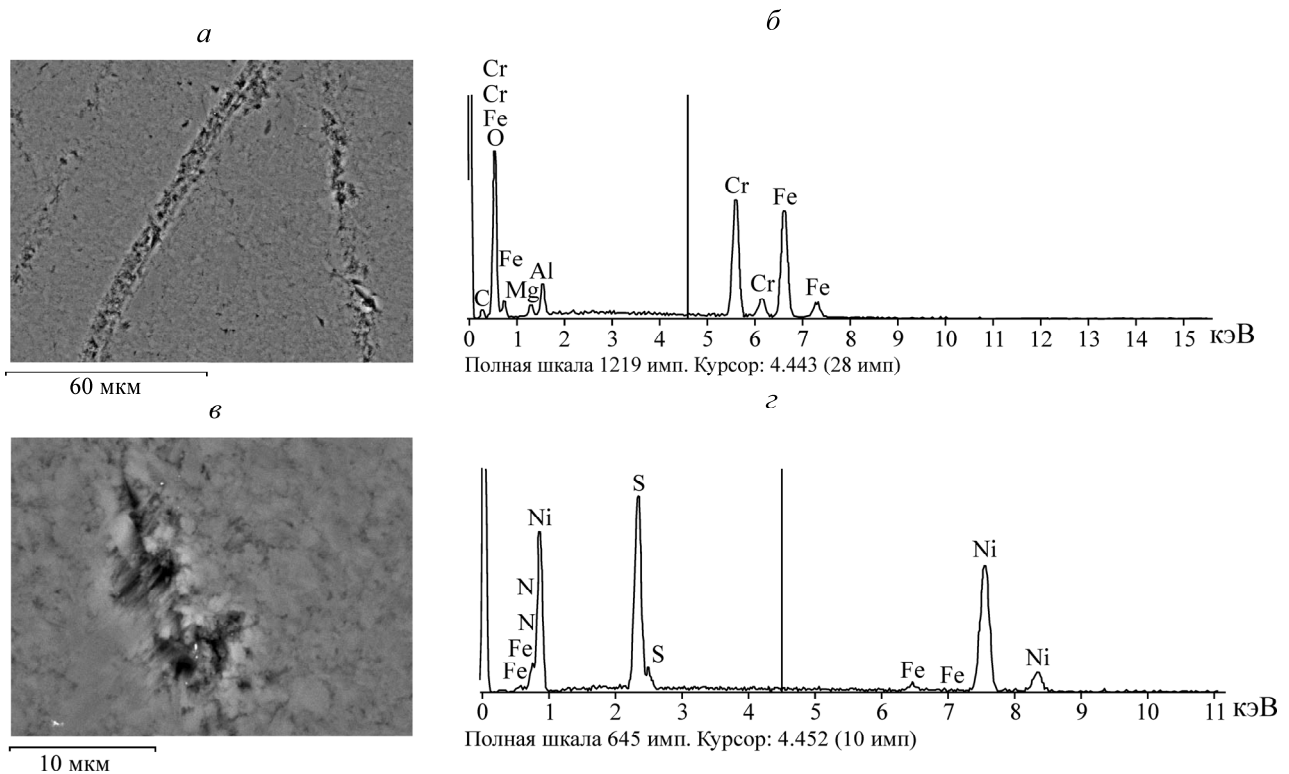


Рис. 5. РЭМ-изображение поверхности серпентина после воздействия МЭМИ ( $t_{\text{обр}} \sim 10–100$  с). Масштабные линейки — 60 мкм (а), 10 мкм (б); рентгеновские спектры от областей следов поверхностных пробоев (в), (г)



**Микротвердометрия и ЛСКМ.** Известно, что твердость — это свойство, отражающее способность поверхностного слоя твердого тела (материала) сопротивляться упругой и пластической деформации при внедрении в него другого, более твердого тела (индентора) [40]. Твердость не является физической постоянной и представляет собой сложную характеристику, зависящую от упругих (упруго-пластических) свойств, хрупкости (трещиностойкости), микроструктуры поверхностного слоя материала и от метода испытания [40, 41]. Вместе с тем твердость — одно из “свойств, определяемых общими закономерностями с характером химической связи в веществе”, а ее изменение “обуславливается изменением сил межатомных связей, поляризации ионов и расстояниями между узлами кристаллической решетки” [1].

В настоящей работе представлены новые экспериментальные данные о влиянии наносекундных импульсов высокого напряжения на микротвердость ( $HV$ ) пороодообразующих минералов кимберлитов и образцов кимберлитовой породы (связующей массы кимберлита) и установлены следующие закономерности.

На рис. 6 показаны зависимости (в виде гистограмм) относительного изменения микротвердости минералов вследствие воздействия МЭМИ от времени импульсной обработки  $t_{обр}$ :  $(HV_{0i} - HV_i) / HV_{0i}$ , %, где  $HV_{0i}$  — микротвердость образцов в исходном состоянии;  $HV_i$  — микротвердость  $i$ -го образца после обработки МЭМИ. Микротвердость оливина (твердость по шкале Мооса 6.5–7) монотонно снижалась (относительное изменение  $HV$ , % увеличивалось) с увеличением продолжительности импульсной обработки с 4250 МПа (среднее значение  $HV$  образцов в исходном состоянии) до 1560 МПа после обработки МЭМИ в течение  $t_{обр} = 150$  с; максимальное относительное изменение микротвердости составило примерно 62 % (рис. 6а). По данным лазерной сканирующей конфокальной микроскопии (ЛСКМ), в области вдавливания алмазной пирамидки в поверхность минерала наблюдали образование микротрещин, предположительно дислокационного происхождения (рис. 6б), что, по всей видимости, свидетельствует о влиянии МЭМИ не только на прочностные свойства (микротвердость) минерала, но и на его трещиностойкость.

Для кальцита (твердость по Моосу 3) максимальное относительное снижение микротвердости 66 % (с 790 до 265 МПа) наблюдалось в результате воздействия МЭМИ в течение 100 и 150 с (рис. 6б). В отличие от оливина, существенное уменьшение микротвердости (на 45 %) образцов кальцита происходило при электроимпульсной обработке в течение первых 10–30 с (рис. 6б), что свидетельствует об эффективности кратковременных импульсных энергетических воздействий. В области вдавливания алмазной пирамидки в поверхность аншлифов наблюдали образование веерообразных микротрещин дислокационного происхождения, что обусловлено изменением микротвердости минерала по различным кристаллографическим направлениям (рис. 6д).

Микротвердость серпентина (твердость 2.5–4) снижалась с увеличением продолжительности импульсной обработки с 430 МПа ( $HV$  в исходном состоянии) до 260 МПа после обработки МЭМИ в течение 50–150 с; максимальное относительное изменение микротвердости составило около 42 % (рис. 6в). Увеличение продолжительности импульсного воздействия  $t_{обр} \geq 50$ –150 с не вызывало дальнейшего существенного изменения микротвердости минерала. Анализ морфологии поверхности серпентина выявил наличие микротрещин и микросколов у краев отпечатков индентора (рис. 6е), образующихся, по всей видимости, после снятия механической нагрузки (возможно, вследствие эффекта последействия [42]).

С увеличением продолжительности импульсного воздействия наблюдалось последовательное уменьшение микротвердости связующей массы кимберлитовой породы с 360 до 200 МПа ( $t_{обр} \approx 100$ –150 с); в целом относительное снижение  $HV$  составило примерно 44 %.

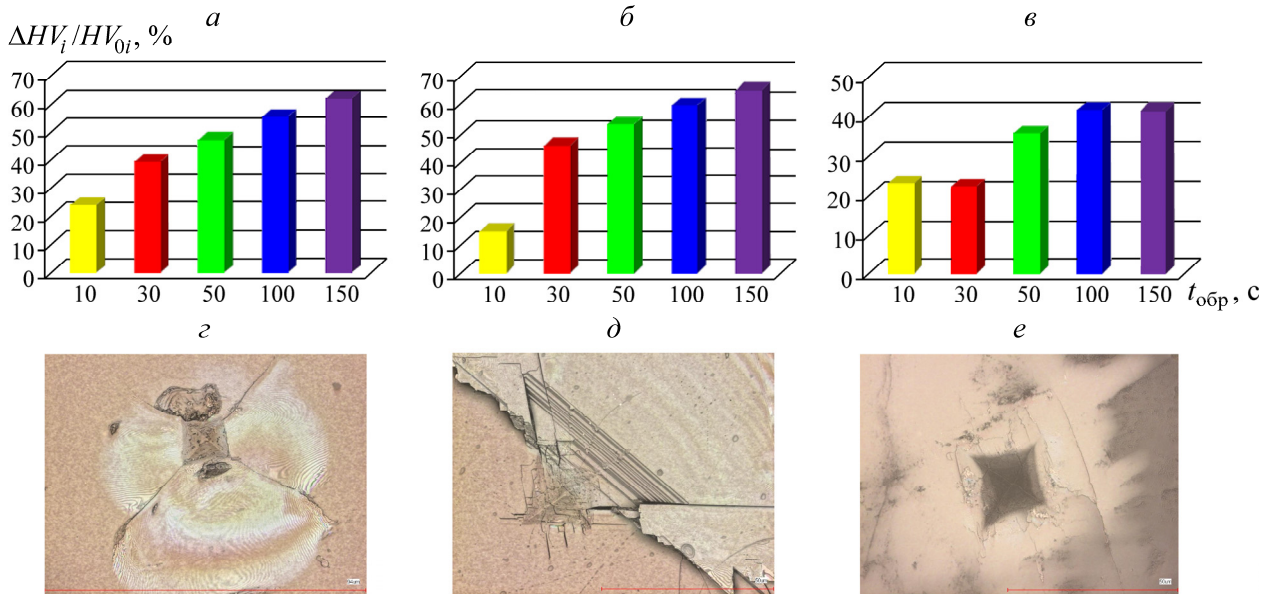


Рис. 6. Относительное изменение микротвердости ( $\Delta HV_i / HV_{0i}$ , %) оливина (а), кальцита (б), серпентина (в) в зависимости от времени  $t_{обр}$  обработки МЭМИ; морфология отпечатков индентора (алмазной пирамидки Вика) на поверхности минералов (з–е); ЛКСМ, ширина окна сканирования ~ 100 мкм

В отличие от результатов по влиянию ионизирующих излучений на механические свойства минералов [1], свидетельствующих об упрочнении датолита и фосфорита при облучении потоком нейтронов и разупрочнении циркона, ильменорутила и галенита в результате облучения потоком  $\beta$ -частиц, полученные в данной работе экспериментальные данные однозначно свидетельствуют об эффекте разупрочнения породообразующих минералов-диэлектриков при воздействии наносекундных МЭМИ. Скорость изменения микротвердости среди прочих факторов, по всей видимости, определяется твердостью минералов (природой (энергией) химических связей, валентностью) и максимальна при малых дозах электромагнитного импульсного излучения для минералов со сравнительно низким уровнем твердости.

Экспериментальные данные об изменении микротвердости породообразующих минералов соответствуют результатам спектроскопических исследований и, возможно, могут свидетельствовать о проявлении магнитомеханического эффекта [43], согласно которому (слабые) магнитные поля стимулирует спин-зависимый процесс распада химических связей в структуре поверхности твердых тел на микро- и наноуровне [44, 45]. Полученные результаты показали принципиальную возможность использования импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности разупрочнения породообразующих минералов алмазосодержащих кимберлитов, обеспечения сохранности кристаллов алмазов в процессах измельчения руд за счет сокращения времени пребывания кимберлитовой породы в мельницах самоизмельчения.

## ВЫВОДЫ

В результате проведенных спектроскопических исследований установлен механизм и выявлены стадии процесса структурно-химических преобразований поверхности породообразующих минералов кимберлитов при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов: по данным РФЭС на начальной стадии процесса в результате импульсной обработки серпентина в течение  $t_{обр} \leq 10$  с наблюдалось снижение доли (ат. %) трехвалентного кремния  $Si^{3+}$  и увеличение атомной концентрации кремния в четырехвалентном состоянии  $Si^{4+}$  в приповерхностных слоях минерала.

На следующей стадии,  $t_{\text{обр}} \approx 100$  с, происходило снижение атомной концентрации кремния  $\text{Si}^{4+}$  и одновременно уменьшение поверхностной концентрации атомов кислорода, связанного в состоянии  $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ . Эти результаты указывают на разрыв связи между слоями магний-кислородных октаэдров и кремниевых тетраэдров, что приводило к разупорядочению структуры поверхности вследствие “сдвига” октаэдрического слоя из своего исходного положения. Одновременно происходило образование трехвалентного кремния  $\text{Si}^{3+}$ , предположительно, вследствие захвата одного из электронов, принадлежащих иону кислорода  $\text{O}^{2-}$  на вершине кремниевого тетраэдра.

Результаты спектроскопических исследований подтверждены данными микротвердометрии: с использованием метода Виккерса показано, что воздействие импульсных полей высокой напряженности вызывает снижение микротвердости породообразующих минералов в целом на 40–66 % вследствие нарушения микроструктуры поверхностных слоев, образования дефектов на различных структурных уровнях (дислокаций, микротрещин, незавершенных поверхностных микропробоев), разупорядочения и аморфизации поверхности. Скорость изменения микротвердости минералов связана с их твердостью и максимальна при малых дозах электромагнитного импульсного излучения для минералов со сравнительно низким уровнем твердости.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований к. г.-м. н. Е. А. Копорулиной и к. т. н. Г. П. Двойченковой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А., Якушкин В. П. Влияние ионизирующих излучений на процесс флотации. — М.: Наука, 1973.
2. Чантурия В. А., Шафеев Р. Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. — М.: Недра, 1977.
3. Чантурия В. А., Трубецкой К. Н., Викторов С. Д., Бунин И. Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. — М: ИПКОН РАН, 2006.
4. Курец В. И., Усов А. Ф., Цукерман В. А. Электроимпульсная дезинтеграция материалов. — Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002.
5. Борисков Ф. Ф., Алексеев В. Д. Импульсные и автогенные методы переработки сырья. — Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
6. Гончаров С. А. Физико-технические основы ресурсосбережения при разрушении горных пород. — М.: Изд-во МГГУ, 2007.
7. Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. — М.: ИД “Руда и Металлы”, 2008.
8. Бадеников А. В., Бадеников В. Я. Энергетические воздействия на компоненты флотации. — М.: Изд-во МГГУ “Горная книга”, 2010.
9. Бунин И. Ж. Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — М., 2009.
10. Chanturiya V. A., Bunin I. Zh., Ryazantseva M. V., and Filippov L. O. Theory and application of high-power nanosecond pulses to processing of mineral complexes, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2011, Vol. 32, No. 2.
11. Ростовцев В. И. Научное обоснование и разработка интенсифицирующих радиационных и электрохимических методов воздействий на твердую и жидкую фазы труднообогатимого минерального сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Новосибирск, 2012.

12. **Чантурия В. А., Гуляев Ю. В., Лунин В. Д., Бунин И. Ж., Черепенин В. А., Вдовин В. А., Корженевский А. В.** Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов // ДАН. — 1999. — Т. 366. — № 5.
13. **Котов Ю. А., Месяц Г. А., Филатов А. Л., Корюкин Б. М., Борисков Ф. Ф., Корженевский С. Р., Мотовилов В. А., Щербинин С. В.** Комплексная переработка пиритных отходов горно-обогатительных комбинатов наносекундными импульсными воздействиями // ДАН. — 2000. — Т. 372. — № 5.
14. **Чантурия В. А., Гуляев Ю. В., Бунин И. Ж., Вдовин В. А., Корженевский А. В., Лунин В. Д., Черепенин В. А.** Синергетическое влияние мощных электромагнитных импульсов и поровой влаги на вскрытие золотосодержащего сырья // ДАН. — 2001. — Т. 379. — № 3.
15. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Лунин В. Д., Гуляев Ю. В., Бунина Н. С., Вдовин В. А., Воронов П. С., Корженевский А. В., Черепенин В. А.** Использование мощных электромагнитных импульсов в процессах дезинтеграции и вскрытия упорного золотосодержащего сырья // ФТПРПИ. — 2001. — № 4.
16. **Бунин И. Ж., Бунина Н. С., Вдовин В. А., Воронов П. С., Гуляев Ю. В., Корженевский А. В., Лунин В. Д., Чантурия В. А., Черепенин В. А.** Экспериментальное исследование нетеплового воздействия мощных электромагнитных импульсов на упорное золотосодержащее сырье // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2001. — Т. 65. — № 12.
17. **Иванова Т. А., Бунин И. Ж., Хабарова И. А.** Об особенностях процесса окисления сульфидных минералов при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2008. — Т. 72. — № 10.
18. **Диденко А. Н., Зверев Б. В., Прокопенко А. В.** СВЧ-разрушение и измельчение твердых пород на примере кимберлита // ДАН. — 2005. — Т. 403. — № 2.
19. **Диденко А. Н.** СВЧ-энергетика: Теория и практика. — М.: Наука, 2003.
20. **Swart A. J.** Evaluating the effects of radio-frequency treatment on rock samples: Implications for rock comminution, *Geochemistry – Earth's System Processes*, Edited by Dr. Dionisios Panagiotaras, INTECH Open Access Publisher, 2012.
21. **Swart A. J., Mendonidis P.** Evaluating the effect of radio-frequency pre-treatment on granite rock samples for comminution purposes, *International Journal of Mineral Processing*, 2013, Vol. 120.
22. **Чантурия В. А., Бондарь С. С., Годун К. В., Горячев Б. Е.** Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира // Горн. журн. — 2015. — № 3.
23. **Каплин А. И.** Интенсификация процесса мокрого самоизмельчения кимберлитов на основе использования электрохимического кондиционирования водных систем: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2010.
24. **Черепенин В. А.** Релятивистские многоволновые генераторы и их возможное применение // УФН. — 2006. — Т. 176. — № 10.
25. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Ковалев А. Т.** Об автоэмиссионных свойствах сульфидных минералов при воздействии мощных наносекундных импульсов // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2007. — Т. 71. — № 5.
26. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Ковалев А. Т.** Концентрация энергии в электрических разрядах между частицами полупроводниковых сульфидных минералов при воздействии мощных наносекундных импульсов // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2008. — Т. 72. — № 8.
27. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Ковалев А. Т.** Наносекундные электрические разряды между частицами полупроводниковых сульфидных минералов в водной среде // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2009. — Т. 73. — № 5.

28. **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.
29. **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.
30. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А.** Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхностных нанобразований, электрохимические, сорбционные и флотационные свойства халькопирита и сфалерита // ФТПРПИ. — 2012. — № 4.
31. **Чантурия В. А., Брыляков Ю. Е., Копорулина Е. В., Рязанцева М. В., Бунин И. Ж., Хабарова И. А., Краснов А. Н.** Современные методы изучения сорбции жирнокислотных собирателей на минералах апатит-штаффелитовых руд // ФТПРПИ. — 2014. — № 4.
32. **Hamilton V. E.** Thermal infrared (vibrational) spectroscopy of Mg–Fe olivines: a review and application to determining the composition of planetary surfaces, *Chemie der Erde*, 2009, Vol. 70.
33. **Farmer V. C.** The infrared spectra of minerals: London: Mineralogical society, 1974.
34. **Mohammadnejad S., Provis J. L., van Deventer J. S. J.** Effect of grinding on the preg–robbing potential of quartz in acidic chloride medium, *Minerals Engineering*, 2013, Vol. 52.
35. **Zakaznova-Herzog V. P., Nesbitt H. W., Bancroft G. M., Tse J. S.** Characterization of leached layers on olivine and pyroxenes using high-resolution XPS and density functional calculations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, Vol. 72.
36. **XPS data base** [Электронный ресурс] – on line: <http://srdata.nist.gov/xps/>.
37. **Schulze R. K., Hill M. A., Field R. D., Papin, P. A., Hanrahan, R. J., and Byler, D. D.** Characterization of carbonated serpentine using XPS and TEM, *Energy Conversion and Management*, 2004, Vol. 45. No. 20.
38. **Пикаев А. К.** Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. — М.: Наука, 1986.
39. **Kasmarek S. M., Chen W., Boulon G.** Recharging process of Cr ions in MgSiO<sub>4</sub> and Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystals under influence of annealing and  $\gamma$ –irradiation, *Crystal Research Technology*, 2006, No. 1.
40. **Юшкин Н. П.** Механические свойства минералов. — Л.: Наука, 1971.
41. **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.
42. **Носов Ю. Г., Деркаченко Л. И.** Последствие при испытании корунда на микротвердость // Журн. техн. физики. — 2003. — Т. 73. — № 10.
43. **Зельдович Я. Б., Бучаченко А. Л., Франкевич Е. Л.** Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // УФН. — 1988. — Т. 155. — № 1.
44. **Макара В. А., Васильев М. А., Стебленко Л. П., Коплак О. В. и др.** Вызванные действием магнитного поля изменения примесного состава и микротвердости приповерхностных слоев кристаллов кремния // Физика и техника полупроводников. — 2008. — Т. 2. — № 10.
45. **Макара В. А., Коротченков О. А., Стебленко Л. П., Подолян А. А., Калиниченко Д. В.** Влияние слабого магнитного поля на микромеханические и электрофизические характеристики кремния для солнечной энергетики // Физика и техника полупроводников. — 2013. — Т. 47. — № 5.

*Поступила в редакцию 4/VI 2015*