

УДК 622.73

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО
ИЗМЕНЕНИЯ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ**

**В. А. Чантурия¹, Г. П. Двойченкова¹, И. Ж. Бунин¹,
О. Е. Ковальчук², В. П. Миронов³**

¹*Институт проблем комплексного освоения недр РАН, E-mail: bunin_i@mail.ru,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

²*Научно-исследовательское геологоразведочное предприятие АК "АЛРОСА" (ОАО),
Чернышевское шоссе, 16, 678174, г. Мирный, Россия*

³*Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН,
ул. Лермонтова, 130а, 664033, г. Иркутск, Россия*

Методом бесконтактного измерения заряда кристаллов и с применением оригинального оборудования изучен эффект влияния модельных водных систем с различными физико-химическими свойствами на величину и знак заряда кристаллов алмаза и циркона. Экспериментально обоснована возможность использования продуктов электролиза воды для направленного изменения заряда алмаза и минералов с близкими физическими свойствами в процессах их разделения методами электрической сепарации за счет повышения контрастности электрических свойств сепарируемых минералов.

Алмаз, циркон, электрический заряд кристаллов, продукты электролиза модельных водных систем, электрическая сепарация, рентгеновская люминесцентная сепарация, поверхность

В настоящее время в алмазодобывающей промышленности переработка алмазосодержащего сырья осуществляется по технологическим схемам, в которых основным процессом извлечения кристаллов является рентгенолюминесцентная сепарация (РЛС) [1]. В последовательности технологических операций обогатительной алмазоизвлекающей фабрики РЛС обеспечивает извлечение алмазов в основных циклах обогащения рудного материала всех гранулометрических классов крупности. Кроме того, рентгенолюминесцентная сепарация является основной контрольной операцией в схемах доводки алмазосодержащих концентратов класса – 5 мм, преобладающих по массе и суммарной стоимости в общем количестве алмазной конечной продукции.

Современные рентгенолюминесцентные сепараторы имеют производительность до 100 т/ч и характеризуются высокой селективностью разделения минералов. В процессе рентгенолюминесцентной сепарации достигается сокращение руды в 100 раз и более за одну стадию при

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ РФ "Научная школа акад. В. А. Чантурия" НШ-748.2014.5 и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-00007-а).

извлечении полезного компонента до 99 %. Таким образом, эффективность процесса рентгенолюминесцентной сепарации обеспечивает максимальное извлечение алмазов из рудной массы при минимальных потерях кристаллов с хвостовыми продуктами обогащения.

В действующих технологических схемах переработки алмазосодержащего сырья широко применяются замкнутые циклы обогащения, при которых хвосты РЛС направляются в циркуляцию, а с целью дополнительного раскрытия мелких алмазов — повторно и неоднократно в операции измельчения. При этом возникает высокая вероятность разрушения находящихся в циркуляции раскрытых алмазов. Таким образом, одной из первоочередных задач повышения эффективности рентгенолюминесцентной сепарации является максимальное извлечение алмазов при первом их обнаружении в рудной массе, что позволит не только увеличить сохранность алмазов, но и получить существенный эффект за счет вывода хвостов РЛС мелких классов в отвальный продукт.

Практикой работы обогатительных алмазоизвлекающих фабрик установлено, что основные потери алмазов в операции РЛС обусловлены наличием кристаллов с низкой интенсивностью люминесценции. Институтами НИГП АК «АЛРОСА» (ОАО) и ИПКОН РАН выполнен комплекс исследований по изучению свойств алмазов, извлеченных из концентратов и хвостов продуктов основных и доводочных операций РЛС (рис. 1а). Экспериментальная оценка извлеченных кристаллов проведена с использованием методов оптической микроскопии, ОЖЕ-, ИК- и УФ-спектроскопии. В результате исследований установлено, что состав минеральных фаз на поверхности кристаллов алмазов, извлеченных из хвостов РЛС основных операций, аналогичен образованиям на поверхности гидрофильных алмазов [2] и также сформирован глинистыми тонкодисперсными минералами тальк-сметкитового состава, расположенными, как правило, на сколах и в трещинах кристаллов алмазов (рис. 1а, 3–5).

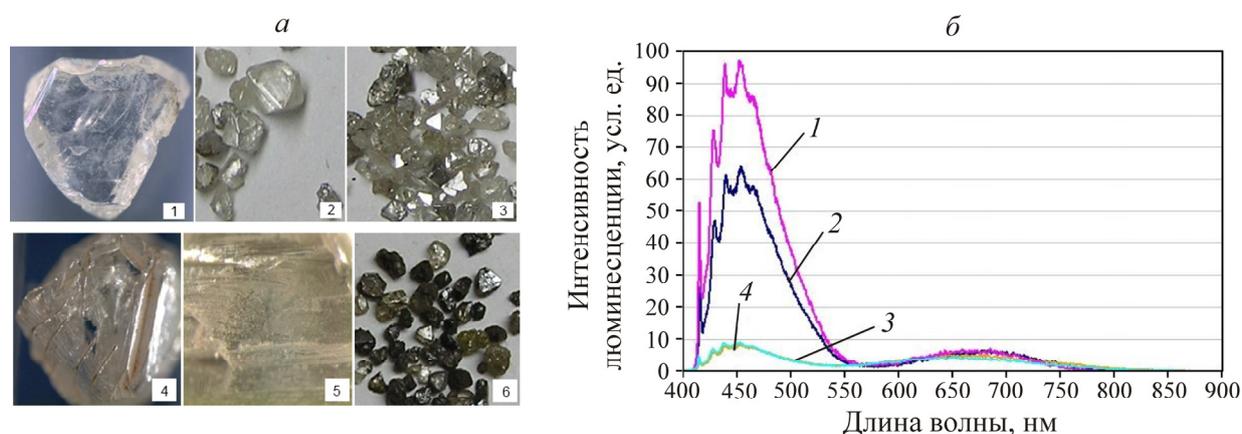


Рис. 1. Алмазы (а) из концентрата (1, 2) и хвостов основной (3–5) и доводочных (6) операций РЛС; спектры люминесценции (б) алмазов с 1 — нормальной, 2 — пониженной, 3 — низкой или отсутствующей природной люминесценцией; 4 — нелюминесцирующие алмазы с органическими образованиями на поверхности

На поверхности алмазов, извлеченных из хвостов РЛС доводочных операций, определены вторичные образования черного цвета из остатков органических реагентов (рис. 1а, б), не сгоревших в процессе высокотемпературной сушки и полностью блокирующих (рис. 1б, 4) способность кристаллов к люминесценции [3]. По данным УФ-спектроскопии (рис. 1б), алмазы из хвостов РЛС обладают повышенным коэффициентом поглощения и более низкой интенсивностью люминесценции (рис. 1б, спектры 2–4) по сравнению с алмазами, извлеченными из кон-

центратов РЛС (рис. 1б, спектр 1). При этом наличие вышеуказанных минеральных и органических образований на поверхности кристаллов является одной из причин снижения интенсивности их люминесценции.

Однако, согласно данным НИГП АК “АЛРОСА”, среди алмазов, извлеченных из хвостовых продуктов обогащения РЛС, большую часть составляют кристаллы с абсолютно чистой поверхностью (рис. 1а, 3), но с природной низкой интенсивностью люминесценции (рис. 1б, спектр 3).

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований выявлены следующие два основных типа алмазов, физико-химические свойства которых не позволяют извлекать их в стандартных режимах работы аппаратов РЛС:

— алмазы, поверхность которых загрязнена минеральными и органическими пленками в процессах рудообразования, добычи и переработки кимберлитов;

— алмазы с пониженной или отсутствующей природной люминесценцией, составляющие основной процент потерь кристаллов с хвостовыми продуктами основных операций РЛС.

В совместных работах институтов ИПКОН РАН, ИГЕМ РАН, Якутнипроалмаз, НИГП АК “АЛРОСА” достаточно подробно исследованы свойства поверхности первого типа алмазов; изучены условия образования и фазовый состав минеральных и органических соединений микро- и наноразмера на поверхности алмазов различных месторождений, разработаны и апробированы способы их разложения и последующего удаления с поверхности кристаллов, в том числе для условий РЛС доводочных операций [2–5]. Применение в технологических процессах эффективных способов удаления природных и техногенных образований с поверхности алмазов позволяет восстанавливать интенсивность люминесценции кристаллов и предотвращать их выход в хвостовые продукты РЛС (рис. 2).

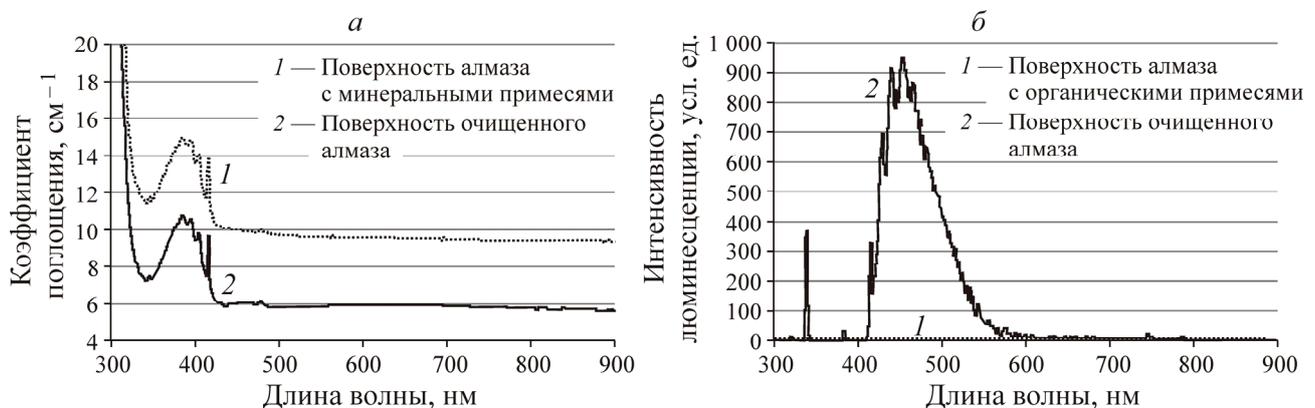


Рис. 2. Снижение коэффициента поглощения (а) и увеличение интенсивности люминесценции (б) поверхности природных алмазов, очищенных от минеральных и органических техногенных примесей

Известно, что эффективность рентгенолюминесцентной сепарации природных алмазов связана с наличием в них азотных дефектов (основных азотных центров) [6–9]. Безазотные и малоазотные алмазы обладают слабой природной люминесценцией, что и обуславливает их низкое извлечение рентгеновскими сепараторами. Высокое содержание азота приводит к повышенной интенсивности люминесценции алмазов, что также не позволяет извлекать их на сепараторах, настроенных на определенную интенсивность свечения основной массы извлекаемых кристаллов.

Исследованиями НИГП АК “АЛРОСА” люминесцентных свойств алмазов различных месторождений обнаружены кристаллы как с пониженной природной, так и с достаточно интенсивной люминесценцией, но обладающие так называемой сложной кинетикой высвечивания А-полосы, связанной с “быстрой” (< 1 мс) и “медленной” (> 50 мс) постоянной времени затухания.

На рис. 3 представлены кривые распределения алмазов по содержанию суммарного азота, отобранных из двух проб, поступивших на РЛС с последующей контрольной липкостной сепарацией хвостовых продуктов. Из представленных спектров видно, что исходные природные алмазы характеризуются различным содержанием азота и, как следствие, числом центров люминесценции.

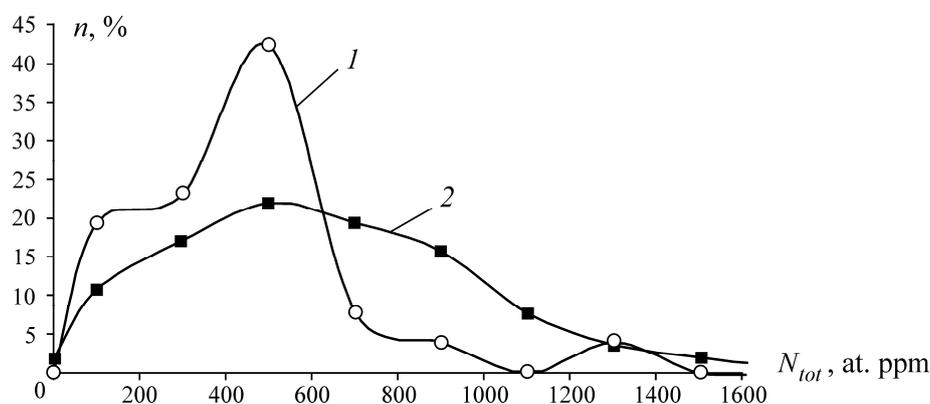


Рис. 3. Распределение алмазов по содержанию суммарного азота. Кристаллы извлечены из проб (1, 2) алмазосодержащих продуктов, поступающих на обогащение в процессе РЛС в качестве исходного питания

Анализ кривых распределения алмазов по содержанию суммарного азота (рис. 4), извлеченных из концентратов РЛС и липкостной сепарации, показал, что среди изученных алмазов имеются кристаллы с малой (до 50 ат. ppm), средней (50–800 ат. ppm) и высокой (> 800 ат. ppm) концентрацией азота. На диаграмме (рис. 4) можно условно выделить две области, содержащие группы кристаллов алмазов с низким и высоким содержанием примеси азота, практически не извлекаемых методом РЛС в стандартных заданных условиях работы сепаратора (области за порогом регистрации). В концентрате липкостной сепарации, полученном контрольным обогащением хвостов РЛС, содержание алмазов первой группы составляет ~ 30 %, а второй группы ~ 65 % от общего количества кристаллов, не извлеченных в основной операции РЛС. По данным НИГП АК «АЛРОСА», алмазы, которые практически полностью извлекаются методом РЛС, представляют собой группу кристаллов со средним содержанием азота в пределах от 50 до 800 ат. ppm (рис. 4).

Следовательно, в исследуемых режимах работы РЛ-сепаратора выявлены алмазы, физические свойства которых по содержанию суммарного азота не позволяют извлекать их в концентрат. Для предотвращения потерь алмазов данного типа необходимо либо изменять конструкции сепараторов, либо применять специальные режимные параметры процесса РЛС, что трудно осуществить в промышленных условиях. Применение липкостной сепарации в качестве контрольной операции достаточно эффективно, однако контрольные операции обогащения хвостовых продуктов липкостной сепарации также осуществляются процессами РЛС, что требует увеличения количества сепараторов и дополнительной настройки режимных параметров с учетом наличия кристаллов с необычными (нестандартными) люминесцентными свойствами. Кроме того, алмазные концентраты в схеме доводки подвергаются термической сушке перед контрольными операциями РЛС. Вновь образованные на поверхности кристаллов органические пленки черного цвета (см. рис. 1а, б) из остатков несгоревших реагентов загрязняют поверхность алмазов, что приводит к практически полному отсутствию эффекта люминесцентного свечения (см. рис. 1б, 4).

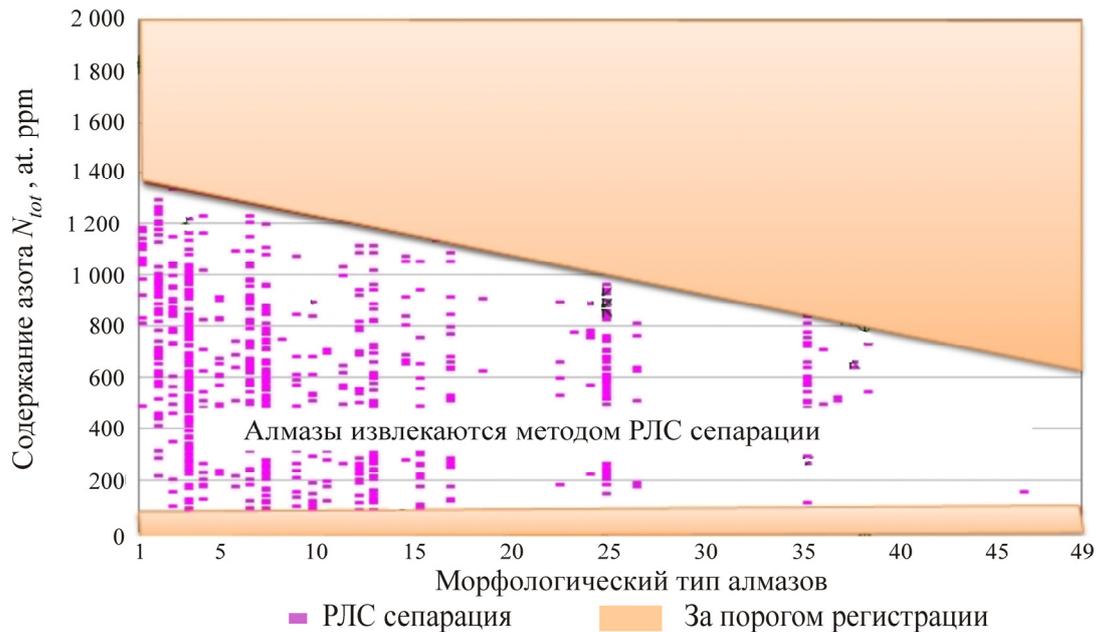


Рис. 4. Содержание азота в алмазах различных морфологических типов, извлеченных методами РЛС и липкостной сепарацией (за порогом регистрации)

Одним из возможных дополнительных подходов к решению данной проблемы может быть применение операций контрольного обогащения хвостовых продуктов РЛС с использованием в качестве разделительного признака электрических свойств алмазов и породообразующих минералов. В данной работе представлены результаты поисковых исследований по оценке эффективности использования продуктов электролиза воды с различными физико-химическими свойствами [10] для направленного изменения заряда природных алмазов с целью предотвращения потерь кристаллов с пониженной или интенсивной люминесценцией в основных и контрольных операциях РЛС.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на кристаллах природных алмазов одной разновидности по минералогической классификации Орлова [9] и кристаллах природного циркона $ZrSiO_4$. Размер образцов во всех экспериментах составлял 4–6 мм.

В качестве исходной водной системы использовали раствор поваренной соли $NaCl$ в дистиллированной воде. Модельная водная система характеризовалась величинами рН 6.6 и ОВП +100 мВ. Концентрация хлорид-ионов соответствовала их среднему содержанию в технологических минерализованных водах обогатительных алмазоизвлекающих фабрик. Использованные в экспериментах продукты электролиза модельного раствора поваренной соли получены в лабораторных электрохимических кондиционерах воды диафрагменного и бездиафрагменного типов, применение которых позволяет целенаправленно изменять значения рН и ОВП водных систем от 2 до 11.8 и от –1000 до +1200 мВ соответственно. В данной работе использовали кислые и щелочные продукты электролиза модельной водной системы: анолиты с рН 3.2 и 2.0 при значениях ОВП +920 и +1200 мВ соответственно и католиты с рН 10.2, 10.6 и 11.8 при значениях ОВП –200, –450 и –930 мВ соответственно.

Образцы минералов выдерживали в растворах в течение 10 мин, затем помещали на диэлектрическую подложку и высушивали в потоке теплого воздуха при $\sim 60^\circ C$.

Оценку изменения поверхностного заряда кристаллов проводили с использованием оригинального лабораторного стенда [11], основные элементы которого представлены на рис. 5. Принцип действия стенда основан на регистрации электрического заряда, возникающего или изменяющегося в исследуемых кристаллах в процессе их обработки продуктами электролиза исходной водной системы с высокими положительными и отрицательными значениями ОВП. Заряд минералов измеряли на участке свободного падения кристалла индукционным методом [11–14] с помощью бесконтактного датчика, расположенного в измерительной ячейке (рис. 5а). Образец свободно падал с конца изолированной подставки, перемещался через измерительную ячейку и попадал в приемную коробку.

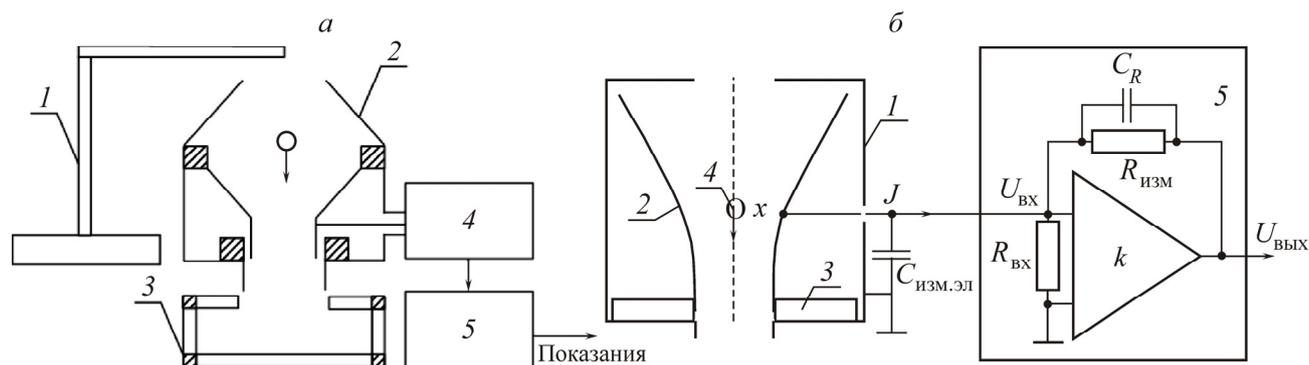


Рис. 5. Стенд (а) и система (б) для измерения электрического заряда кристаллов: а — изолированная подставка (1), измерительная ячейка (2), приемная коробка (3), усилитель (4), осциллограф (5); б — электростатический экран (1), измерительный электрод (2), изолятор (3), частица с измеряемым зарядом (4), предварительный усилитель (5) [11, 13]

Для измерения электрического заряда кристаллов в диапазоне 1–300 пКл использовали индукционный датчик электрического заряда (рис. 5б) [11]. Во время свободного перемещения заряженного кристалла через рабочую зону на измерительном электроде индуцируется (дополнительный) поверхностный заряд и изменяется интегральная поверхностная плотность заряда на электроде. В этот момент времени датчик регистрирует импульс тока, который усиливается электрометрическим усилителем и преобразуется в выходное напряжение датчика (рис. 5).

В общем виде выходной сигнал системы измерения заряда связан с изменением заряда на измерительном электроде следующей зависимостью [11]: $U_{\text{вых}}(t) = -R_{\text{изм}} dq/dt$. Величина измеренного заряда может быть определена тремя способами: по амплитуде выходного сигнала $U_{\text{вых}}$ датчика А: $Q = k_A A$, где k_A — постоянный коэффициент; по амплитуде входного сигнала $U_{\text{вх}}$ датчика а: $Q = k_a a$, где k_a — постоянный коэффициент; по максимальному значению заряда, индуцированного на измерительном электроде q_{max} : $Q = -q_{\text{max}} / K$, где K — коэффициент сброса заряда ($K = 0.973$). Согласно оценкам [11], наименьшую погрешность измерения заряда кристаллов обеспечивает метод его определения по максимальному значению заряда, индуцированного на измерительном электроде.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Известно, что некоторые грани алмаза имеют отрицательное средство к электрону [15, 16], т. е. энергия электрона в вакууме меньше, чем его энергия на дне зоны проводимости. Это обстоятельство определяет возможность эмитировать электроны из зоны проводимости в вакуум без преодоления потенциального барьера (работа выхода для электронов является отрицатель-

ной величиной) [15]. Однако вследствие отсутствия электронов в зоне проводимости алмаза и большой ширины запрещенной зоны 5.48 эВ [17] эмиссия электронов из поликристаллических алмазных пленок, по всей видимости, осуществляется не с поверхности кристаллитов, а из межкристаллических областей [18]. Вместе с этим свойство отрицательного сродства к электрону алмаза проявляется в высоком коэффициенте вторичной эмиссии электронов [19], что определяет предпочтительность положительного зарядового состояния алмаза. Так, по данным [11–14], в результате контактной электризации кристаллы алмаза приобретают избыточный положительный заряд, величина которого зависит от материала электризующей поверхности.

В результате однократной и многократной последовательной обработки алмазов католиком с рН 11.8 и ОВП –930 мВ происходило увеличение заряда кристаллов в среднем с 4.9 до 7.1 ед. по сравнению с величиной заряда образцов после их контакта с исходной модельной водной системой. Обработка кристаллов анолитом с рН 2 и ОВП + 1200 мВ приводила к уменьшению заряда их поверхности на 2.6 ед. Абсолютная величина изменения заряда по сравнению с уровнем измеренных его значений после контакта образцов с исходной водой приблизительно одинакова для случаев обработки кристаллов как католиком, так и анолитом. и составляет ~ 2–2.5 ед.

С целью изучения возможности изменения заряда на поверхности алмаза (накопления заряда) выполнены эксперименты с многократной последовательной обработкой двух кристаллов алмазов (№ 1 и № 2) продуктами электролиза исходной водной системы с высокими значениями рН и ОВП — католиком рН 11.8 и ОВП –930 мВ и анолитом рН 2 и ОВП + 1200 мВ.

На рис. 6 приведены средние значения сигналов, зарегистрированных датчиком от кристаллов, до и после их обработки католиком и анолитом. В результате обработки кристаллов анолитом сначала наблюдалось уменьшение величины заряда (рис. 6, кривые 1 и 2), а с увеличением времени обработки – увеличение заряда минералов. В случае контакта образцов с католиком наблюдали рост заряда их поверхности (рис. 6, кривые 3 и 4).

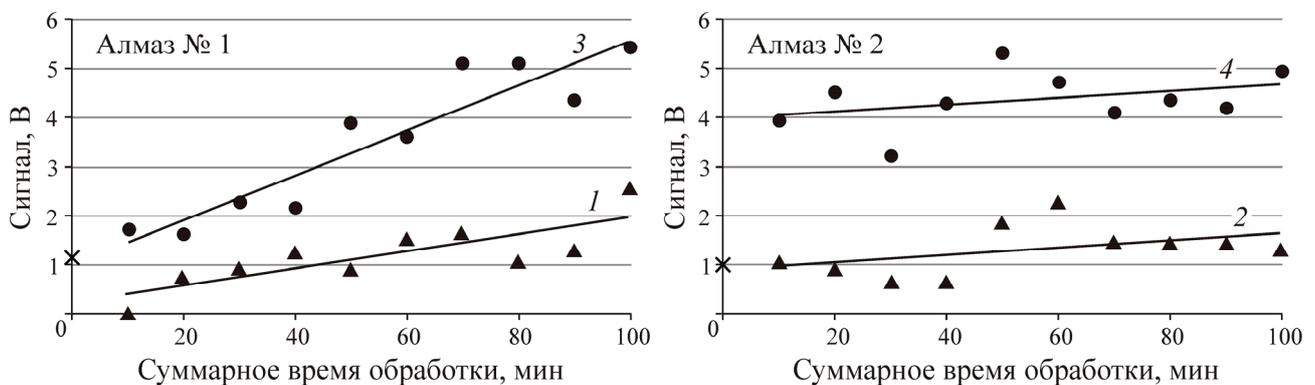


Рис. 6. Зависимость величины заряда кристаллов алмазов от времени обработки анолитами (1, 2) и католитами (3, 4): × — исходное значение; ● — католит рН 11.8, ОВП –930 мВ; ▲ — анолит рН 2, ОВП + 1200 мВ

При использовании католита и анолита с рН 10.6 и 3.2 и ОВП –200 и +920 мВ соответственно (рис. 7) также фиксировалось заметное снижение величины заряда (для кристалла № 1 — в область отрицательных значений) при контакте кристаллов с анолитом и повышение заряда кристаллов с увеличением продолжительности обработки католиком.

Установленный эффект контрастного влияния различных продуктов электролиза водных систем на абсолютную величину и знак заряда алмазов послужил основой для изучения циклического воздействия католита и анолита на величину и знак заряда кристаллов. Измерения за-

ряда проводили на трех алмазах, которые последовательно обрабатывали в течение 10 мин в исходной модельной водной системе (NaCl — pH 6.6, ОВП + 100 мВ) и продуктах ее электролиза — катодитом (pH 11.2 и ОВП – 800 мВ) и анолитом (pH 3.3 и ОВП + 910 мВ).

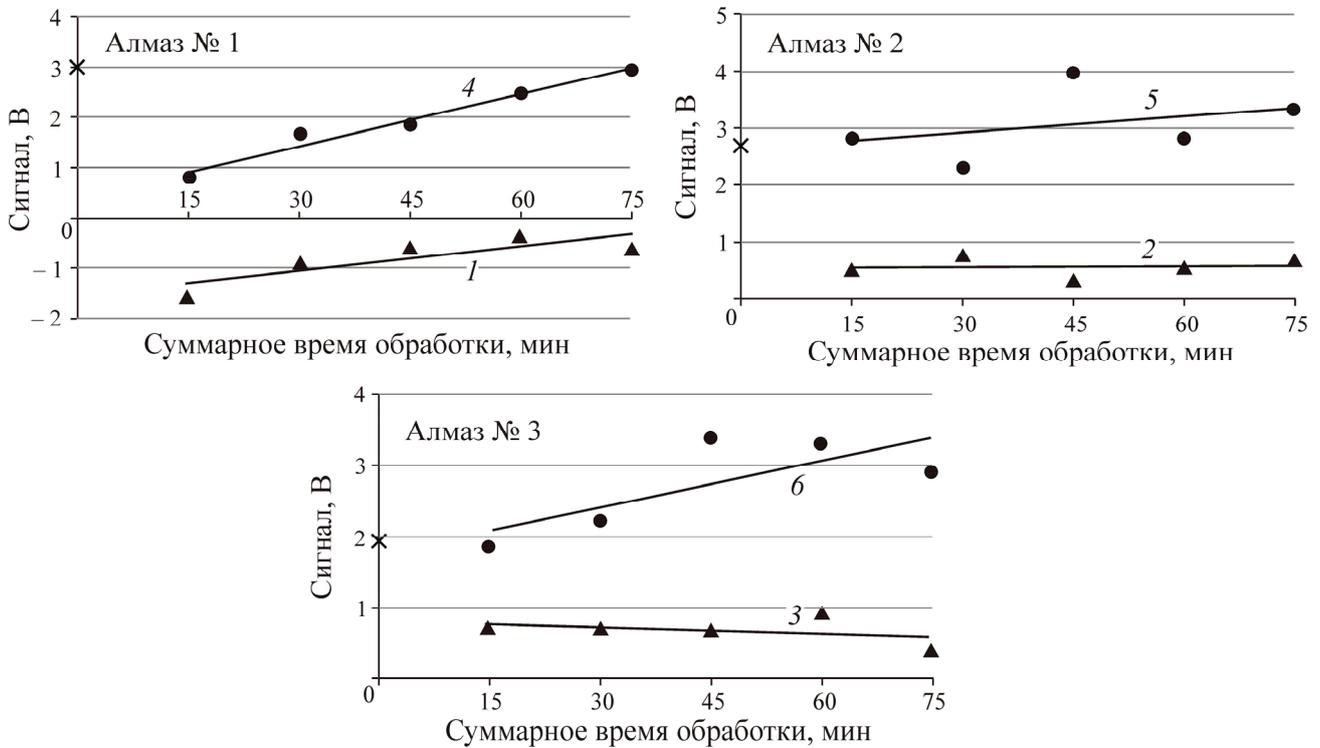


Рис. 7. Зависимость величины заряда кристаллов алмазов от времени обработки анолитами (1–3) и катодитами (4–6); × — исходное значение; ● — катодит; ▲ — анолит

Анализ полученных данных показал, что после обработки алмазов в исходной модельной водной системе и последующего помещения образцов в катодит сохраняется положительный заряд кристаллов (рис. 8а). После обработки алмазов в анолите величина заряда резко уменьшалась (для алмаза № 1 — в область отрицательных значений). Последующая обработка щелочным продуктом восстанавливала положительные значения заряда алмазов при заметном увеличении величины заряда кристаллов № 2 и № 3 (рис. 8а).

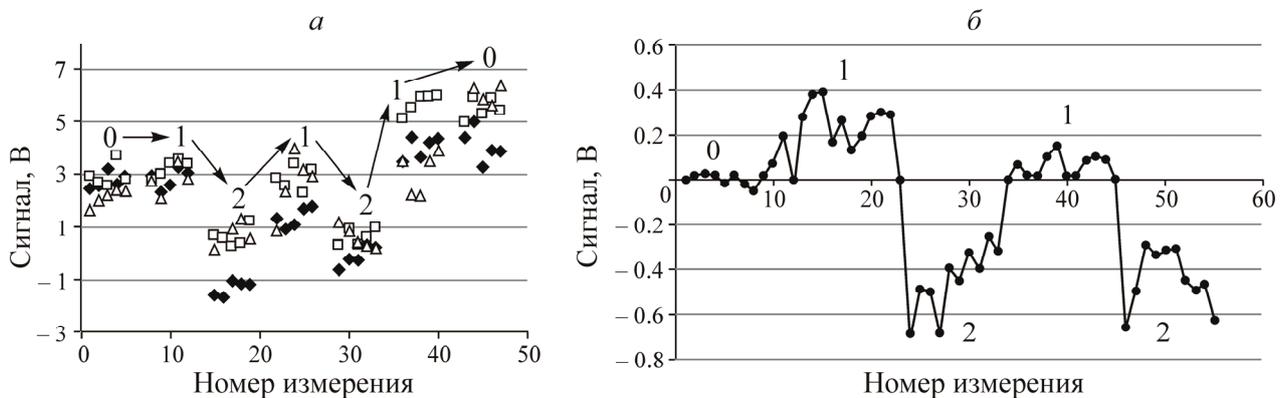


Рис. 8. Перезарядка кристаллов алмаза (а) и циркона (б) при их циклическом последовательном погружении в исходную воду — 0, катодит — 1 и анолит — 2; ◆ — алмаз № 1; □ — алмаз № 2; △ — алмаз № 3

В результате проведения экспериментов установлена ярко выраженная периодичность изменения знака заряда алмазов с увеличением или уменьшением его абсолютной величины в зависимости от физико-химических параметров водных систем, используемых для обработки исследуемых кристаллов.

Аналогичные результаты получены в экспериментах по измерению зарядов на поверхности кристаллов циркона (рис. 8б, всего 10 образцов): обработка циркона католитом вызывала увеличение положительного заряда, а обработка анолитом приводила к смене знака и увеличению отрицательного заряда кристаллов. Однако во всех экспериментах величина заряда алмаза более чем на порядок превосходила величину заряд циркона.

Таким образом, на основе выполненного комплекса поисковых исследований экспериментально обоснована возможность использования продуктов электролиза воды для направленного изменения заряда алмаза и циркона в процессах их разделения методами электрической сепарации за счет повышения контрастности электрических свойств сепарируемых минералов.

ВЫВОДЫ

С использованием индукционного метода бесконтактного измерения заряда кристаллов и оригинального оборудования изучен эффект влияния модельных водных систем с различными физико-химическими свойствами на величину и знак заряда алмаза и циркона. Установлена ярко выраженная периодичность изменения знака заряда кристаллов с увеличением или уменьшением абсолютной величины заряда в зависимости от физико-химической характеристики продуктов электролиза воды. В целом обработка алмаза и циркона католитом вызывала увеличение положительного заряда кристаллов, а обработка анолитом приводила к смене знака и увеличению отрицательного заряда. Причем величина заряда алмаза более чем на порядок превосходила величину заряд циркона.

Показано, что продукты электролиза воды можно применять для направленного регулирования электрического заряда алмаза и использовать это свойство кристалла в качестве дополнительного признака для повышения селективности процесса электрической сепарации алмазов и других сопутствующих минералов с близкими физическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чантурия В. А., Горячев Б. Е.** Обогащение алмазосодержащих кимберлитов // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья / под. ред. В. А. Чантурия. — М.: Руда и металлы, 2008.
2. **Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Ковальчук О. Е.** Структурно-химическая характеристика тонкодисперсных минеральных примесей на поверхности алмазов и эффективность их деструкции продуктами электролиза воды // Горн. журн. — 2014. — № 1.
3. **Чантурия В. А., Трофимова Э. А., Двойченкова Г. П. и др.** Теория и практика применения электрохимического метода водоподготовки с целью интенсификации процессов обогащения алмазосодержащих кимберлитов // Горн. журн. — 2005. — № 4.
4. **Чантурия В. А., Трофимова Э. А., Богачев В. И., Двойченкова Г. П.** Минеральные и органические нанообразования на природных алмазах: условия формирования, методы их удаления // Горн. журн. — 2010. — № 7.
5. **Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Трофимова Э. А., Чаадаев А. С., Зырянов И. В., Островская Г. Х.** Современные методы интенсификации процессов обогащения и доводки алмазосодержащего сырья класса – 5 мм // Горн. журн. — 2011. — № 1.

6. **Вечерин П. П., Журавлев В. В., Квасков В. Б., Ключев Ю. А.** Природные алмазы России: науч.-справ. изд. / под ред. В. Б. Кваскова. — М.: Полярон, 1997.
7. **Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Ключев Ю. А., Налетов А. М., Непша В. И.** Природные и синтетические алмазы. — М.: Наука, 1986.
8. **Новиков Н. В., Кочержинский Ю. А., Шульман Л. А. и др.** Физические свойства алмазов: справочник. — Киев: Наук. думка, 1997.
9. **Орлов Ю. М.** Минералогия алмазов. — М.: Наука, 1973.
10. **Chanturiya V. A., Trofimova E. A., Dvoichenkova G. P., and Zaskovich M. V.** Electrochemical pretreatment of recycled water in flotation of non-sulfide and diamond-containing ores, Proceedings of the XIX IMPC, Precious metals processing & mineral waste & the environment, Littleton, Colorado, USA. 1995, Published by Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 1995, Vol. 4.
11. **Рябов Е. В.** Процессы контактной электризации и рассеяния рентгеновского излучения в кристаллах природного алмаза: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Иркутск: НИИПФ ИГУ, 2010.
12. **Мухачев Ю. С.** Исследование явлений, связанных с переносом электрического заряда в природных алмазах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Иркутск: НИИПФ ИГУ, 1977.
13. **Изыскать** физические способы обнаружения алмазов и камнецветного сырья крупностью $-5 + 2$ мм (0.5) в продуктах обогащения алмазоизвлекательных фабрик: отчет о НИР НИИПФ ИГУ; рук. Мухачев Ю. С. — Иркутск, 1987. — № ГР 01840051145. — Инв. № 028800521565.
14. **Рябов Е. В., Мухачев Ю. С.** Контактная электризация кристаллов природного алмаза // Письма в ЖТФ. — 2010. — Т. 36. — Вып. 4.
15. **Himpel F. J., Knapp J. A., Van Vechten J. A., and Eastman D. E.** Quantum photoyield of diamond (111) — A stable negative affinity emitter, Phys. Rev. B., 1979, Vol. 20, No. 2.
16. **Гаврилов С. А., Дзбановский Н. Н., Ильичев Э. А. и др.** Усиление потока электронов с помощью алмазной мембраны // ЖТФ. — 2004. — Т. 74. — Вып. 1.
17. **Плесков Ю. В.** Электрохимия алмаза. — М.: УРСС, 2003.
18. **Rakhimov A. T., Suetin N. V., Soldatov E. S. et al.** Scanning tunneling microscope study of diamond films for electron field emission, J. Vac. Sci. Technol. B., 2000, Vol. 18, No. 1.
19. **Mearini G. T., Krainsky I. L., Dayton J. A.** Investigation of diamond films for electronic devices, Surface and Interface Analysis, 1994, Vol. 21.

Поступила в редакцию 27/V 2014