# РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

2017

№ 4

# ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765

# МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

# В. А. Чантурия, И. Ж. Бунин, М. В. Рязанцева, Е. Л. Чантурия, И. А. Хабарова, Е. В. Копорулина, Н. Е. Анашкина

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

Изучен механизм направленного изменения состава, структурно-химического состояния поверхности, физико-химических и технологических свойств колумбита, танталита, циркона и полевого шпата на мезо-, микро- и наномасштабном уровне в результате нетеплового воздействия высоковольтных наносекундных электромагнитных импульсов. Для этого использованы методы РФЭС, аналитической электронной (РЭМ – РСМА) и атомно-силовой микроскопии, потенциометрического титрования, электрофореза, кельвин-зондовой микроскопии, микротвердометрии, оценки гидрофобности и флотационной активности минералов. Установлено, что основные изменения химического состояния атомов на поверхности исследуемых минералов связаны с последовательной трансформацией стадий процесса формирования и модифицирования функционального покрова поверхности, с изменением соотношения гидроксильных групп различного типа на поверхности колумбита, циркона и полевого шпата, что обусловливает контрастность физико-химических свойств и повышение селективности флотационного разделения минералов редкометалльного комплекса.

Колумбит, танталит, циркон, полевой шпат, РФЭ-спектроскопия, микроскопия, физико-химические, электрические и флотационные свойства, микротвердость, мощные электромагнитные импульсы

Актуальность проблемы совершенствования технологии переработки тантал-ниобиевых руд и концентратов во многом определяется минералогическими особенностями руд редких металлов, а именно: непостоянными минеральным, химическим и гранулярным составами, сложными морфометрическими характеристиками и тонкой вкрапленностью рудных минералов с частицами и агрегатами микро- и нанометрического размера (менее 0.074 мм) [1, 2], наличием на поверхности минералов пленок оксидов и гидроксидов железа, нивелирующих их поверхностные физико-химические и сорбционные свойства [3]. В рудах минералы редких металлов являются акцессорными [2], что обусловливает необходимость разработки сложных многооперационных технологических схем переработки руд и применение специальных методов вскрытия и последующего селективного выделения ценных компонентов [2, 4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-17-10061).

В настоящее время в России и в мире интенсивно развиваются нетрадиционные (немеханические) методы физико-химических, электрохимических и импульсных энергетических воздействий [3, 5–12] для повышения эффективности процессов дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов, усиления контрастности структурно-химических и технологических (флотационных) свойств труднообогатимого минерального сырья. Так, в [9] разработана комбинированная схема рудоподготовки к процессу выщелачивания ниобийсодержащих руд Томторского (Республика Саха) и Татарского (Красноярский край) месторождений, включающая измельчение и разрядно-импульсное воздействие на пульпу.

В [5] с целью активации процесса растворения железо- и силикатсодержащих пленок с поверхности танталита, колумбита и циркона, модифицирования их физико-химических и флотационных свойств экспериментально обоснованы эффективность и преимущества применения кислого продукта электролиза воды — анолита (pH < 5) по сравнению с солянокислым раствором, который используют в стандартных технологиях доводки черновых тантал-ниобиевых гравитационных концентратов при подготовке их к процессу флотации. В [6] установлен эффект повышения сорбционной активности поверхности тантало-ниобатов, прочности образующихся соединений каприлгидроксамовой кислоты, гидрофобности и флотируемости в результате обработки минеральных проб анолитом за счет перехода Fe (II) в Fe (III) в поверхностном слое минералов и образования более прочных гидроксаматов трехвалентного железа.

В настоящей работе с целью изучения механизма структурно-химических трансформаций поверхности, стимулированных немеханическими, нетепловыми импульсными энергетическими воздействиями, для направленного изменения и повышения контрастности физико-химических, электрохимических, электрических, механических и флотационных свойств минералов редких металлов — колумбита, танталита, циркона и породообразующего минерала — полевого шпата, проводили обработку минеральных проб высоковольтными наносекундными импульсами (МЭМИ [7, 10, 11]) в широком диапазоне изменения интервала накопления доз электромагнитного излучения (изменение числа импульсов  $N_{имп}$  от  $10^3$  до  $3 \cdot 10^4$ ) с последующей диагностикой состава, структуры и свойств минералов на микро- и наноуровне современными прецизионными физико-химическими методами исследований.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Мономинеральные фракции колумбита, танталита, циркона и полевого шпата выделяли из черновых гравитационных концентратов по гравитационно-магнитно-электрической схеме [6]. Образцы колумбита ( $Mn_{0.91}Fe_{0.08}^{2+}Fe_{0.01}^{3+}$ )<sub>1.00</sub> ( $Nb_{1.79}Ta_{0.20}Ti_{0.01}$ )<sub>2.00</sub>O<sub>6.00</sub> (идеальная формула — (Fe, Mn)(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) представлены фракцией – 3 + 0.5 мм. Танталит содержал незначительное количество примесей Ti<sup>4+</sup> и Sn<sup>4+</sup>, и в целом его состав отвечал ниобиевому мангано-танталиту с формулой ( $Mn_{0.80}Fe_{0.15}^{2+}Fe_{0.05}^{3+}$ )<sub>1.00</sub> (Ta<sub>1.15</sub>Nb<sub>0.80</sub>Ti<sub>0.03</sub>Sn<sub>0.02</sub>)<sub>2.00</sub>O<sub>6.00</sub> (идеальная формула танталита — (Fe, Mn)(Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). Кристаллы циркона крупностью – 300 мкм содержали изоморфную примесь Hf<sup>4+</sup> и гидроксильные группы; состав образцов описывался формулой ( $Zr_{0.85}Hf_{0.03}$ )<sub>0.88</sub>[Si<sub>1.00</sub>O<sub>3.52</sub>(OH)<sub>0.48</sub>].

Образцы полевого шпата по составу представлены микроклином с вростками альбита в соотношении 78/22 мол. %. Состав полевого шпата отвечал исходному магматическому минералу (K<sub>0.78</sub>Na<sub>0.22</sub>)(Al<sub>0.96</sub>Si<sub>3.04</sub>)O<sub>8.02</sub>; также отмечены минералы с составом K<sub>0.97</sub>(Al<sub>0.94</sub>Si<sub>3.06</sub>)O<sub>8.02</sub>, характеризующим чистый микроклин. Химический состав, морфологические и кристаллохимические свойства минералов изучали в [5, 6]. Обработку проб измельченных минералов и аншлифов высоковольтными наносекундными видеоимпульсами проводили с использованием лабораторной установки УОМЭП-1 (ИПКОН РАН, ООО НПП "ФОН", Рязань) на воздухе при стандартных условиях и отсутствии омического контакта минеральных частиц с источником высокого напряжения. Параметры импульсов:  $\tau \sim 1-5$  нс — фронт импульса,  $\tau \sim 50$  нс — длительность импульса,  $U \sim 25$  кВ — амплитуда импульса,  $E \sim 10^7$  В/м, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе ~ 0.1 Дж, диапазон изменения времени обработки  $t_{oбp} = 10-300$  с, т. е. число МЭМИ (доза излучения)  $N_{\rm имп} \sim (1-30) \cdot 10^3$ . При электроимпульсном воздействии на минералы-диэлектрики в течение  $t_{oбp} \geq 30-50$  с в ряде случаев происходило развитие искрового разряда между поверхностью минеральных частиц и активным электродом генератора импульсов. Перед обработкой образцы увлажняли дистиллированной водой в отношении T :  $\mathcal{X} = 5 : 1$  согласно рекомендациям [11]. После обработки МЭМИ пробы высушивали на воздухе и до проведения анализа содержали в разреженной атмосфере.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности минералов редких металлов и полевого шпата получали на спектрометре VersaProbeII (ULVAC-PHI; ЦКП "Материаловедение и металлургия" НИТУ "МИСиС") с использованием монохроматического Al  $K_{\alpha}$ -излучения с энергией 1486.6 эВ; мощность рентгеновского источника ~50 Вт. РФЭС-анализ заключался в записи и оценке обзорных спектров поверхности минералов. Для детального изучения химического состояния атомов в составе поверхностного слоя регистрировали спектры внутренних электронных уровней основных элементов: Nb 3*d*, Fe 2*p*, O 1*s*, Zr 3*d* и Si 2*p*.

Запись РФЭ-спектров выполняли в режиме постоянной энергии пропускания анализатора, которая для обзорных спектров составляла 160 эВ, при регистрации спектров С 1*s*, O 1*s*, Nb 3*d*, Fe 2*p*, Zr 3*d* — 11.75 эВ и для линии Si 2 *p* — 29.35 эВ. Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения отдельных линий — с шагом 0.1 эВ.

Для предотвращения эффекта зарядки минералов порошковые пробы запрессовывали в индиевую пластинку, затем образцы помещали в камеру спектрометра и исследовали при комнатной температуре в условиях вакуума с остаточным давлением менее  $6.7 \cdot 10^{-8}$  Па, диаметр области анализа составлял 200 мкм. Регистрацию спектров для устранения эффекта зарядки образцов также проводили с использованием двойной нейтрализации. Полученные спектры калибровали по энергии связи низкоэнергетической компоненты в спектре 1*s*-электронов атомов углерода (линия C 1*s*) углеводородов, адсорбированных на поверхности образца; энергию связи данной компоненты принимали равной 285.0 эВ. Для получения качественной и количественной информации о составе поверхности минералов спектры индивидуальных линий элементов обрабатывали по стандартным процедурам с помощью программы Casa XPS. Подробное описание методики РФЭС-исследований поверхности минералов приведено в [5, 12].

Химический состав и морфологию поверхности образцов изучали на отдельных минеральных зернах и полированных аншлифах методами аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ–РСМА, растровый электронный микроскоп LEO 1420VP с энергодисперсионным анализатором INCA Oxford 350) и сканирующей зондовой микроскопии (АСМ, микроскоп Ntegra Prima, NT-MDT, Зеленоград). Аншлифы или частицы минералов фиксировали на двусторонний графитовый скотч; в ряде случаев на анализируемую поверхность образцов циркона и полевого шпата (после обработки МЭМИ) напыляли тонкий электропроводящий слой графита.

Особенности морфологии поверхности минералов на наноструктурном уровне (по координате Z) проводили методом ACM в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре посредством зондов NSG10 с золотым отражающим покрытием (резонансная частота ~240 кГц, постоянная жесткости ~11.8 Н/м; радиус закругления иглы 10 нм). Для измерений электростатического потенциала поверхности минералов относительно потенциала зонда [5] методом зонда Кельвина (КFPM — Kelvin probe force microscopy [13]) использовали специальную подложку с заземлением, на которую помещался образец, и высокоразрешающие кремниевые ACM-кантилеверы серии NSG10/TiN с проводящим покрытием из TiN со стороны иглы (резонансная частота ~260 кГц, постоянная жесткости 11.8 Н/м, радиус закругления иглы 35 нм). Анализ ACM-изображений выполняли с использованием программы NOVA, Image-Analysis 2.0 (NT-MDT, Россия) и программы SPIP 6.4.4 (Image Metrology A/S, Дания).

Эффективность нетеплового воздействия высоковольтных наносекундных импульсов на структурно-химические и технологические свойства минералов оценивали по интенсивности (и разнонаправленности) изменения электрохимических (электродного потенциала  $\varphi$ , мВ), электрических ( $\zeta$ -потенциала, мВ), электрофизических (электростатический потенциал поверхности Surface Potential *V*, мВ), механических (микротвердость по Виккерсу *HV*, МПа) свойств, гидрофобности поверхности и флотационной активности минералов.

Электрохимические свойства танталита и циркона (бесточный электродный потенциал) измеряли методом потенциометрического титрования с одновременным контролем потенциала минерала и показателя pH среды, значение которого меняли добавлением 0.1 н. раствора NaOH; диапазон изменения pH среды 2.1-11. Рабочие электроды изготавливали из отдельных зерен минералов размером ~ $5 \times 5 \times 5$  мм, не содержащих видимых под бинокулярным микроскопом включений и дефектов. Электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод. Ошибка измерений электродного потенциала не превышала 3 %.

Электрокинетический потенциал частиц минералов редких металлов и полевого шпата крупностью менее 10 мкм измеряли методом динамического (электрофоретического) рассеяния света с использованием универсальной системы для изучения наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments); измерения ζ-потенциала проводили в дистиллированной воде. Изменение величины электростатического потенциала поверхности образцов танталита, циркона и полевого шпата при воздействии высоковольтных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) исследовали методом кельвин-зондовой силовой микроскопии (КРFМ) [13].

Микротвердость образцов колумбита, танталита, циркона и полевого шпата до и после электромагнитной импульсной обработки определяли по методу Виккерса (*HV*, MПа) согласно ГОСТ-2999-75 (ISO 6507-1:2005) на микротвердомере ПМТ-3М, оснащенном фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2; нагрузка на индентор 100 г и время нагружения 10–15 с. Подробное описание методик измерений электродного потенциала, электрических свойств и микротвердости поверхности минералов приведено в [5].

Оценку гидрофобности поверхности частиц колумбита, танталита и циркона крупностью -2+1 мм до и после воздействия МЭМИ проводили на контактном приборе конструкции В. А. Глембоцкого КП–ЦК5 в растворе каприлгидроксамовой кислоты (С8); концентрация раствора 500 мг/л, pH 2.1. На основании данных о гидрофобности минеральной поверхности кристаллы классифицировали как гидрофобные или гидрофильные [6]. Гидрофобными считались частицы, которые прилипали к пузырьку воздуха при контакте в течение менее 50 мс, гидрофильными — частицы, которые не прилипали в течение более 5 с. Остальные зерна, которые закреплялись на пузырьке в интервале времени от 50 мс до 5 с, составили группу кристаллов смешанного типа. Ошибка измерений не превышала 5 %.

Флотационную активность мономинеральных порошков колумбита, циркона и полевого шпата оценивали по выходу минерала в пенный продукт флотации в присутствии каприлгидроксамовой кислоты в кислой среде pH 2.1. Флотационные опыты проводили до и после пред-120 варительной электромагнитной импульсной обработки минеральных навесок 1 г крупностью – 0.063 мм в лабораторной флотационной машине с камерой объемом 15 мл. Время агитации с реагентом 1 мин, время флотации 2 мин. Ошибка измерений не превышала 3 %.

# АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.** В табл. 1 представлены экспериментальные данные об изменении химического состава поверхности минеральных проб *колумбита* в результате импульсных энергетических воздействий; химический состав определяли по обзорным РФЭС-спектрам (рис. 1). Состав поверхности минерала до и после электроимпульсной обработки характеризовался наличием атомов Nb, O и Fe в количестве, достаточном для анализа их химического (валентного) состояния методом РФЭС.

$N_{\rm имп}, 10^3$	Nb	Та	0	Fe	Si	Al	F	Zn	Pb	Th	С
0	1.7	0.2	54.2	5.5	6.9	3.4	1.3	0.7	1.2	0.3	24.6
1	1.2	0.2	53.4	5.2	7.3	3.3	1.3	0.5	1.0	0.2	26.6
5	1.7	0.3	52.4	4.3	6.6	3.5	1.1	0.7	1.0	0.3	28.3
10	2.0	0.1	51.9	4.9	5.4	3.1	1.5	0.5	1.1	0.2	29.4
15	2.2	0.1	48.8	8.3	5.5	2.6	2.4	0.7	1.4	0.2	25.7
30	2.4	0.7	53.0	6.1	5.5	2.8	1.9	0.6	1.2	0.4	23.8

ТАБЛИЦА 1. Влияние МЭМИ на химический состав поверхности колумбита по данным РФЭС, ат. %



Рис. 1. Обзорный РФЭС-спектр образца колумбита

Регистрация и последующий анализ линий Nb 3*d*, Fe 2*p* показали, что в результате воздействия МЭМИ их спектральные характеристики не изменялись, а именно: дублет Nb 3*d*<sub>5/2</sub> ( $E_{cB} = 206.9 - 207.0$  эВ) отвечал состоянию пентаоксида ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [14]; положение пика Fe 2*p*<sub>3/2</sub> ( $E_{cB} = 711.4 - 711.8$  эВ) свидетельствовало о близости химического состояния атомов железа в поверхностном слое частиц исследуемого минерала маггемиту ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или лепидокрокиту ( $\gamma$ -FeO(OH)) [15].

Спектр кислорода O 1*s* (рис. 2) раскладывали на индивидуальные составляющие с выделением двух компонент: первая с энергией связи  $E_{cB} \sim 530.0$  эВ соответствовала структурному кислороду в составе Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и  $\gamma$  – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\gamma$  – FeOOH); вторую с  $E_{cB} \sim 532.0$  эВ относили к оксидам кремния и алюминия и, предположительно, к адсорбированным на поверхности минерала гидроксогруппам, кислороду в составе органических загрязнений и хемосорбированной воде [16].



Рис. 2. РФЭС-спектры О 1*s*-уровня кислорода поверхности частиц колумбита до (*a*) и после (*б*), (*в*) обработки МЭМИ в течение 150 с (*б*) и 300 с (*в*)

В результате электромагнитной импульсной обработки образцов колумбита в течение 10-150 с (диапазон изменения  $N_{\rm имп}$  от  $10^3$  до  $1.5 \cdot 10^4$ ) отмечалось последовательное увеличение компоненты спектра O 1s с энергией связи  $E_{\rm cB} \sim 530.0$  эB, отвечающей атомам структурного кислорода в составе оксидов ниобия и железа (табл. 2, рис. 2), и снижение на 5-9 ат. % доли высокоэнергетической компоненты с  $E_{\rm cB} \sim 532.0$  эB, характеризующей наличие на поверхности минерала SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, адсорбированной воды и функциональных гидроксогрупп (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Влияние МЭМИ на фазовый состав поверхности колумбита и циркона по данным РФЭС, ат. %

	Колу	мбит (O 1 <i>s</i> )	Циркон (Si 2 <i>p</i> )			
$N_{\rm имп}, 10^3$	$E_{cB} = 530.0  3B$ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>E</i> <sub>св</sub> =532.0 эВ SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , OH, H <sub>2</sub> O адсорб., O-С <sub>орг</sub>	$E_{\rm cb} = 101.3 - 101.7$ 3B ZrSiO <sub>4</sub>	$E_{cb} = 102.9 - 103.1$ Si-OH, H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>		
0	15	85	24.1	76.3		
1	15	85	—	—		
5	20	80	17.2	85.8		
10	20	80	26.4	73.6		
15	23	77	25.4	74.6		
30	24	76	_			

Так как поверхностная концентрация Si и Al (ат. %) оставалась неизменной в процессе электроимпульсной обработки (табл. 1), можно предположить, что при больших дозах излучения электрических полей высокой напряженности ( $N_{имп} \cong (1.5-3) \cdot 10^4$ ,  $t_{oбp} \sim 2.5-5$  мин) вследствие локального повышения температуры происходило термическое удаление гидроксогрупп и хемосорбированной воды с поверхности колумбита (дегидроксилирование-дегидратация).

Данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности *циркона* приведены в табл. 2 и на рис. 3. РФЭ-спектр Zr 3*d* представлен дублетом; положение максимума линии Zr 3 $d_{5/2}$  ( $E_{cB}$  = 182.9 – 183.3 эВ) характерно для атомов циркония, связанных в структуру природного минерала ZrSiO<sub>4</sub> [17, 18].

При анализе тонкой структуры фотоэлектронной линии кремния Si 2*p*, энергии связей химических состояний которого лежат в диапазоне 99.4–105.8 эВ [17], выделяли две компоненты: первая с  $E_{cB} = 101.3 - 101.7$  эВ принадлежит атомам кремния, связанным в структуру циркона [17, 18]. Вторая высокоэнергетическая составляющая с  $E_{cB} = 102.9 - 103.1$  эВ (рис. 3*a*) относится к атомам Si в химическом состоянии, отличном от ZrSiO<sub>4</sub>. Согласно [19], данная компонента описывает атомы кремния, связанные с гидроксильными ионами Si–OH или поверхностной физически и/или химически сорбированной водой.



Рис. 3. РФЭС-спектры Si 2*p*-уровня кремния на поверхности частиц циркона до (*a*) и после ( $\delta$ ), (*в*) обработки МЭМИ в течение 100 с ( $\delta$ ) и 150 с (*в*)

Анализ изменения соотношения выделенных состояний поверхностного кремния показал, что в результате электромагнитной импульсной обработки минеральных проб циркона в течение 50 с ( $N_{\text{имп}} \cong 5 \cdot 10^3$ ) происходило снижение доли атомов Si, связанных в циркон (табл. 2, рис. 3*б*), и пропорциональное увеличение доли высокоэнергетической компоненты на ~10 % (с 76.3 до 85.8 ат. %), предположительно, вследствие адсорбции гидроксильных ионов и молекул воды на поверхности частиц циркона (гидроксилирование и гидратация поверхности).

Увеличение времени электроимпульсной обработки до 100 и 150 с (доза излучения  $N_{\text{имп}} \cong 10^4$  и 1.5·10<sup>4</sup>) приводило к обратным изменениям выделенных химических состояний атомов кремния (табл. 2, рис. 3*в*) — увеличению доли компоненты атомов Si в составе циркона до 26.4–25.4 ат. % и снижению высокоэнергетической составляющей спектра Si 2*p* до 73.6–74.6 ат. %, что, по всей видимости, обусловлено десорбцией гидроксильных ионов и молекул воды (адсорбированных на поверхности минерала на начальных этапах импульсного воздействия  $t_{oбp} \sim 50$  с).

Полевой шпат. Согласно данным РФЭ-спектроскопии образцов полевого шпата, основные изменения фазового состава поверхности минерала связаны со спектральными характеристиками линии кремния Si 2p. Разложение спектров Si 2 p полевого шпата проводили с учетом двух компонент (рис. 4a): первая с энергией связи  $E_{cB} = 102.4 - 102.6$  эB, относящейся к полевому шпату [20], и вторая высокоэнергетическая компонента с  $E_{cB} = 103.7 - 103.9$  эB, описывающая атомы кремния, связанные с поверхностными Si–OH группами [19].

Результаты количественного анализа спектра Si 2 *p* с учетом выделенных химических состояний атомов кремния показали, что в процессе электромагнитной импульсной обработки отмечалось последовательное увеличение доли компоненты, относящейся к группам Si–OH (рис. 4*б*, *в*): доля высокоэнергетической компоненты последовательно возрастала с 25.8 ат. % (образец сравнения) до 34.6 ( $t_{oбp} = 50$  с) и далее до 56.8–58.9 ат. % ( $t_{oбp} = 100$  и 150 с соответственно), т. е., по всей видимости, происходило гидроксилирование поверхности полевого шпата.



Рис. 4. РФЭС-спектры Si 2*p*-уровня кремния на поверхности частиц полевого шпата до (*a*) и после (*б*), (*в*) обработки МЭМИ в течение 50 с (*б*) и 100–150 с (*в*)

*Микроскопия высокого разрешения и микротвердометрия.* По данным РЭМ–РСМА, в результате электромагнитной импульсной обработки частиц минералов редких металлов ( $t_{oбp} = 10-50$  с,  $N_{имп} \le 5 \cdot 10^3$ ) наблюдалось раскрытие минеральных сростков по границам рудных зерен с нерудными включениями (рис. 5*6*), образование в процессе дезинтеграции интеркристаллитных и транскристаллитных микротрещин (рис. 5, 7), отделение фрагментов минерального вещества (рис. 6*a*). На частицах танталита отмечены следы структурно-химических изменений поверхностного слоя в виде микро- и низкоразмерного трещиновато-пористого "покрова" с локальными утолщениями натечной формы (рис. 6*6*). Новообразования данного морфологического типа обнаружены ранее в [12] на поверхности сульфидных минералов (халькопирита, арсенопирита, пирротина) в результате импульсных энергетических воздействий.



Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности частицы колумбита до (*a*) и после (*б*), (*в*) обработки МЭМИ в течение 10 с (*б*) и 50 с (*в*) и рентгеновские спектры от различных областей поверхности минерала: колумбит (*г*), кварц (*д*)

Анализ распределения характеристического рентгеновского излучения по площади сканирования (РЭМ–РСМА) свидетельствует о незначительном повышении содержания в области новообразований таких элементов, как железо и кислород, при одновременном снижении количества марганца, ниобия и тантала [21], что в целом не противоречит данным РФЭ-спектроскопии.



Рис. 6. РЭМ-изображения поверхности частицы танталита после обработки МЭМИ в течение 10 с (*a*) и 50 с (б) и рентгеновский спектр от измененной области поверхности минерала (*в*)



Рис. 7. РЭМ-изображения поверхности частицы циркона до (*a*) и после (*б*) обработки МЭМИ ( $t_{oбp} \sim 50$  с) и рентгеновские спектры от различных областей поверхности минерала: торит ThSiO<sub>4</sub> (*в*), циркон (*г*)

По данным атомно-силовой микроскопии (ACM), в исходном состоянии (без обработки МЭМИ) поверхность образцов танталита (рис. 8a) и циркона (рис. 8c) характеризовалась зернистой структурой с плотно прилегающими друг к другу (в особенности у циркона) продолговатыми и шаровидными образованиями, а на поверхности полевого шпата наблюдались микро- и наноразмерные царапины от полировочных материалов и единичные мелкодисперсные частицы, по всей видимости, вторичных поверхностных фаз (рис. 8m). В отличие от результатов [5], в настоящих исследованиях между изображениями рельефа и распределения электростатического потенциала корреляция не обнаружена.



Рис. 8. АСМ-изображения рельефа поверхности танталита (a) - (b), циркона (c) - (c) и полевого шпата  $(\mathcal{K}) - (u)$  до (a), (c),  $(\mathcal{K})$  и после обработки МЭМИ в течение 100 с  $(\delta)$ , (b), (d), (c), (3), (u)

После электромагнитной импульсной обработки ( $N_{имп} \sim 10^4$ ) на поверхности минералов в латеральном направлении образовывались дополнительные дефекты, отмечалось раскрытие (расширение) межзеренных границ (рис. 8). На поверхности образцов танталита и циркона (в меньшей степени полевого шпата), предположительно вследствие десорбции и поверхностной диффузии, происходило перераспределение атомов вещества поверхностных фаз, обособление, укрупнение и локализация фрагментов вторичных фаз преимущественно в местах дефектов поверхности образцов (рис. 8). Проведенный количественный анализ АСМ-изображений свидетельствовал об огрублении рельефа поверхности минералов в целом и возрастании амплитудных (высотных) значений шероховатости (табл. 3). Максимальное увеличение средней арифметической шероховатости  $R_a$  зафиксировано для танталита (с 1.76 до 2.86 нм, относительное изменение  $\Delta R_a/R_{a0} \sim 63\%$ ).

Установленные особенности изменения на наноразмерном уровне морфологии рельефа поверхности минералов, по всей видимости, связаны с нетепловым воздействием СВЧ-составляющей наносекундного видеоимпульса [10], которое создает дополнительную движущую силу, вызывающую массоперенос в полупроводниковом кристалле [22].

$N_{\rm имп}, 10^3$	<i>φ</i> , мВ (рН 2.1)	ζ-потенциал, мВ (pH 6–6.5)	<i>V</i> , мВ	$R_a$ , нм	<i>HV</i> , МПа		
Колумбит / танталит							
0	294	-16.7/-23.2	— <i>/</i> 393	—/1.76	992/1017		
1		-16.3/-19.1		_	964.5/909		
5		-18.6/-22.5		_	794.2/812		
10	326	-16.4/-19.6	— / 125.4	—/ 2.86	759.4/784		
30		-18.9/-23.6		_	700.5/712		
Циркон / полевой шпат							
0	101	-17.1/-19.4	363.7/-53.5	1.48/1.5	1598/1530		
1		-15.1/-26.2			1583/1526.5		
5		-11.8/-23.3			1335/1220		
10	58	-17.4/-22.1	214.4/-68	1.96/2.3	1090/994		
30		-14.3/-21.3			1004/1016		

ТАБЛИЦА 3. Изменение электрохимических, электрических, механических свойств и шероховатости поверхности минералов редких металлов и полевого шпата в результате воздействия МЭМИ

Микроструктурные изменения поверхностного слоя минералов редких металлов и полевого шпата, вызванные воздействием высоковольтных наносекундных импульсов, обусловливали эффективное разупрочнение поверхности и существенное изменение механических характеристик минералов, в частности относительное изменение (снижение) их микротвердости *HV* на 29.4–37.2 % (рис. 9, табл. 3).



Рис. 9. Влияние МЭМИ на микротвердость минералов редких металлов и полевого шпата: *1* — колумбит; *2* — танталит; *3* — циркон; *4* — полевой шпат

В результате электромагнитной импульсной обработки образцов колумбита и танталита (твердость по шкале Мооса ~5.5-6.5) происходило снижение микротвердости минералов с 992 и 1017 МПа (в исходном состоянии) до 700.5 и 712 МПа (после воздействия МЭМИ в течение  $t_{oбp} = 300$  с) для колумбита и танталита соответственно (рис. 9). Значительное изменение величины относительного снижения микротвердости ( $\Delta HV = (HV_{0i} - HV_i)/HV_{0i}$ , где  $HV_{0i}$  — микротвердость образцов в исходном состоянии;  $HV_i$  — микротвердость *i*-го образца после обработки МЭМИ) наблюдалось при дозе импульсного воздействия  $N_{имп} \le 5 \cdot 10^3$  ( $t_{oбp} = 30 - 50$  с) и составило ~ 20 %.

Для циркона и полевого шпата (твердость по Моосу 7–8 и 5–6.5 соответственно) существенное относительное снижение микротвердости 32-35% (с 1598 до 1090 МПа для циркона и с 1530 до 994 МПа для полевого шпата) происходило при больших дозах излучения  $(N_{\text{имп}} \cong (1-1.5) \cdot 10^4, t_{\text{обр}} = 100-150 \text{ c}).$ 

Согласно [23], твердость является одним из "свойств, определяемых общими закономерностями с характером химической связи в веществе", а ее изменение "обусловливается изменением сил межатомных связей, поляризации ионов и расстояниями между узлами кристаллической решетки". Вместе с тем для металлов (в частности, Al, Co, Zn, цирконий-ниобиева сплава и кремнистого железа Fe-3%Si) в [24] установлено, что изменение микротвердости под воздействием электрического поля (область малых электрических потенциалов  $\leq 5$  B) зависит от абсолютной величины приложенного потенциала, абсолютного значения константы Холла металла и физикохимических свойств материала. Знак изменений микротвердости определяется знаком константы Холла, т. е. типом проводимости металла. Для металлов (Al, Co и Zn) с электронным типом проводимости (константа Холла отрицательна) наблюдалось снижение микротвердости при наложении электрического потенциала [24]. Данный эффект, по мнению авторов [24], может быть связан с изменением удельной поверхностной энергии металлов за счет электризации адсорбированного монослоя молекул воды, что влияет на процесс образования деформационных дефектов.

Так как колумбит и танталит обладают электронной проводимостью [25, 26], установленный нами эффект снижения микротвердости минералов редких металлов при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения не противоречит экспериментальным данным [24] и результатам РФЭС.

Электродный потенциал и электрические свойства минералов. Изучение электрохимических свойств поверхности танталита и циркона (табл. 3) показало, что в случае обработки минералов наносекундными МЭМИ ( $N_{\text{имп}} \cong 10^4$ ,  $t_{\text{обр}} = 100$  с) бесточный электродный потенциал  $\varphi$  танталита сдвигался в область положительных значений на 30-90 мВ в диапазоне изменения pH 2-8, а циркона — уменьшался на 43 мВ (pH 2.1) по сравнению со значениями потенциала минералов в исходном (без обработки МЭМИ) состоянии (рис. 10, табл. 3). В щелочной среде при р $\dot{H}$  10 зафиксирована максимальная разница значений  $\Delta \varphi = \varphi_{puls} - \varphi_0$ , которая для танталита составила  $\Delta \varphi \cong 90$  мВ.



Рис. 10. Зависимость электродного потенциала танталита от рН: 1 — до обработки МЭМИ; 2 — после обработки в течение 100 с

Согласно экспериментальным данным по влиянию ионизирующих излучений на физикохимические и флотационные свойства минералов [23], электродный потенциал поверхности таких минералов, как фосфорит, пирохлор, апатит, после облучения  $\beta$ -частицами и  $\gamma$ -квантами принимал более положительное значение, что повышало флотационный выход минералов. Одновременно с этим в результате предварительного облучения ильменорутила, ильменита, циркона, кальцита, кварца и рутила электродный потенциал смещался в обратном направлении, а для циркона переходил в область отрицательных значений, что приводило к снижению флотационного выхода пенного продукта.

Танталит характеризуется избыточным содержанием свободных электронов по отношению к суммарной концентрации свободных носителей электрического заряда и в дистиллированной воде имеет положительный электрохимический потенциал  $\varphi = 146$  мВ [25, 26]. Меньшее значе-128

ние  $\varphi$  танталита по сравнению с колумбитом ( $\varphi = 194$  мВ) связано с более высокой концентрацией свободных электронов в танталите [25]. При контакте минералов с водой их электродный потенциал смещается в область отрицательных значений из-за адсорбции гидроксильных ионов и образования труднорастворимых гидроксидов Fe и Mn [25].

На поверхности исследуемых образцов танталита и колумбита отмечалось наличие ионов Fe (III) и Mn (II), а также гидроксидных форм железа в виде самостоятельных фаз [5]. По данным РФЭС, в результате электромагнитного импульсного воздействия ( $N_{имп} \cong 10^4$ ) происходило дегидроксилирование (дегидратация) поверхности колумбита с удалением адсорбированных гидроксильных ионов и, возможно, частичным разрушением поверхностных пленок гидроксидов железа, что вызывало сдвиг электродного потенциала минерала в область положительных значений. Такое изменение потенциала танталита может быть связано также с изменением равновесной концентрации свободных носителей зарядов и образованием избыточного числа электронных вакансий (дырок) в условиях воздействия электрических полей высокого напряжения, что соответствует данным [27], полученным для пирита. Изменение заряда поверхности танталита и колумбита, по всей видимости, создает более благоприятные условия для закрепления реагента (каприлгидроксамовой кислоты) на минеральной поверхности, что вызывает увеличение ние флотируемости исследуемых минералов (рис. 11).



Рис. 11. Флотируемость колумбита (1, 1'), циркона (2, 2') и полевого шпата (3, 3') при pH 2.1 каприлгидроксамовой кислотой до (1, 2, 3) и после (1', 2', 3') предварительной обработки минералов МЭМИ в течение  $t_{oбp} = 100$  с  $(N_{\rm имп} = 10^4)$ 

Обратная картина наблюдалась для циркона: с повышением числа свободных электронов и уменьшением электродного потенциала (табл. 3) создавались условия для снижения сорбции реагента на поверхности минерала и уменьшения его флотационной активности.

Для сульфидов известно [26], что адсорбированный на поверхности минералов кислород (преимущественно в виде сильно гидратированных ионов) поглощает электроны и вызывает изменение электродного потенциала в положительную сторону. Согласно данным РФЭС, в результате электроимпульсной обработки циркона ( $N_{\rm имп} \cong 10^4$  и  $1.5 \cdot 10^4$ ) происходила десорбция гидроксильных ионов и молекул воды, адсорбированных на поверхности минерала на более ранних стадиях импульсного воздействия ( $N_{\rm имп} \cong 5 \cdot 10^3$ ). Этот фактор также может вызывать снижение значения электродного потенциала циркона.

В табл. 3 представлены экспериментальные данные о влиянии импульсных энергетических воздействий на электрокинетический потенциал минералов. Согласно [5], потенциалопределяющими ионами вблизи поверхности частиц колумбита (танталита), взвешенных в жидкой фазе суспензии, являются катионы железа и марганца, перешедшие в жидкую фазу в процессе растворения, а противоионами — гидроксильные группы жидкой фазы (гидроксид-анионы), что и определяет отрицательный знак ζ-потенциала колумбита и танталита в нейтральной среде рН 7. Поверхность частиц циркона и полевого шпата характеризовалась наличием пленок гироксида железа [3, 5], растворение которых в нейтральной (водной) среде маловероятно. Однако в ре-

зультате ЭПР-исследований [28] на поверхности циркона зафиксированы линии от парамагнитного радикала SiO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, что может способствовать формированию избыточного отрицательного заряда на поверхности минерала, поляризации молекул воды первого гидратного слоя и образованию последующих слоев попеременно ориентированных молекул воды, формирующих двойной электрический слой с преимущественно отрицательным диффузным слоем.

Наиболее существенные изменения электрокинетического потенциала минералов происходили в результате предварительной электромагнитной импульсной обработки минеральных проб в диапазоне изменения доз излучения  $N_{\rm имп} \cong 10^3 - 10^4$  (табл. 3). Для колумбита и танталита характерно нелинейное изменение  $\zeta$ -потенциала с локальным максимумом в направлении роста отрицательных значений для колумбита при  $N_{\rm имп} \sim 5 \cdot 10^3$  и последующим снижением абсолютной величины потенциала при  $N_{\rm имп} \sim 10^4$ . Для циркона установлено антибатное изменение электрокинетических свойств — снижение  $\zeta$ -потенциала при  $N_{\rm имп} \sim 5 \cdot 10^3$  и увеличение при  $N_{\rm имп} \sim 10^4$ . Следует отметить контрастное (противофазное) изменение потенциала танталита и полевого шпата с ростом числа МЭМИ, так что при  $N_{\rm имп} \sim 10^4$  электрокинетический потенциал танталита по абсолютной величине оказался меньше  $\zeta$ -потенциала полевого шпата.

По данным сканирующей кельвин-зондовой силовой микроскопии, значения электростатического потенциала поверхности танталита и циркона относительно потенциала зонда положительны для всех исследованных участков поверхности минералов, а для образцов полевого шпата отрицательны (табл. 3). Выявленное различие значений потенциала V танталита (класс сложных оксидов), циркона (подкласс островных силикатов) и полевого шпата (подкласс алюмосиликатов), по-видимому, связано с кристаллохимическими и структурными особенностями поверхности исследуемых минералов. Так, согласно [25], при расколе кристаллов ряда танталит–колумбит наиболее вероятным является разрыв связей Fe (Mn)–O. Избыточное содержание катионов Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> по сравнению со стехиометрическим соотношением (в танталите 0.14 %, а в колумбите 5.4 %) предопределяет положительные значения электростатического потенциала минерала.

Циркон имеет типичную радикал-ионную решетку, состоящую из прочно связанных анионных групп SiO<sup>4–</sup> и реакционно-активных катионов Zr<sup>4+</sup>, окруженных восемью кислородными ионами [29]. Общий отрицательный заряд такой группы равен четырем [29]. Вместе с тем по данным [26], на поверхности циркона существуют большие положительные заряды с условной величиной +1 и +3/2 единиц. В настоящих исследованиях кристаллы циркона содержали изоморфную примесь Hf<sup>4+</sup>; на гранях минерала обнаружены пленки гидроксидов железа и марганца, а также отдельные эпитаксические нарастания торита (ThSiO<sub>4</sub>) [5].

Полевой шпат относится к каркасным силикатам, у которых кремнекислородные тетраэдры образуют трехмерный ("рыхлый") каркас, где каждая вершина смежных тетраэдров является общей. В таких соединениях во многих случаях участвуют комплексные анионы  $[AlSi_3O_8]^-$ ,  $[AlSiO_4]^{2-}$ ,  $[Al_2Si_2O_8]^{2-}$ , входящие в них дополнительные анионы  $[Cl]^-$ ,  $[F]^-$ ,  $[CO_3]^{2-}$ и др. и катионы с большими ионными радиусами: Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> и др. [29]. В данной работе образцы полевого шпата представлены микроклином с вростками альбита в соотношении 78/22 мол. % (подгруппа калиево-натриевых полевых шпатов — бинарный ряд состава K[AlSi\_3O\_8] и Na[AlSi\_3O\_8]; на поверхности минеральных частиц обнаружены пленки гидроксидов железа. Указанные кристаллохимические особенности строения исследуемых силикатов, наличие реакционно-активных ионов (Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и других ионов) в структуре минералов и на их поверхности, очевидно, определяют абсолютные значения и различия в знаке электростатического потенциала, диагностируемого методом KPFM.

В результате электромагнитной импульсной обработки минералов ( $N_{\text{имп}} \cong 10^4$ ) происходило смещение значений потенциала V танталита на 267.6 мВ (с 393 до 125.4 мВ) и циркона — на 149.3 мВ (с 363.7 до 214.4 мВ) в направлении уменьшения положительных значений и увели-130 чение потенциала образцов полевого шпата на 14.5 мВ (с -53.5 до -68 мВ) в направлении роста отрицательных значений (табл. 3). Появление дополнительного отрицательного заряда на измененной поверхности кристаллов, вызывающего уменьшение абсолютных значений потенциала танталита и циркона и увеличение потенциала полевого шпата, по всей видимости, связано с интенсивной инжекцией носителей заряда (электронов) из электродов (и в процессе межчастичных разрядов) в минерал-диэлектрик и полупроводниковые минералы с низкой электрической проводимостью в условиях электрических полей высокой напряженности ( $10^7 - 10^9$  В/м), захватом электронов глубокими ловушками и образованием объемного заряда в кристаллах [30].

В настоящее время не существует достаточных оснований для сопоставления значений таких экспериментально определяемых величин, как электрокинетический потенциал минеральных частиц, взвешенных в жидкой фазе минеральной суспензии, и электростатический потенциал массивных образцов (аншлифов, шлифов), находящихся на воздухе при стандартных условиях. Однако следует обратить внимание на очевидное сходство характера изменения абсолютных значений данных электрофизических параметров исследуемых минералов при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения.

*Гидрофобность и флотационные свойства.* Полученные результаты спектроскопических и электронно-микроскопических исследований согласуются с данными по изменению гидрофобности и флотируемости минералов в условиях импульсных энергетических воздействий. Большее число частиц колумбита, танталита и циркона в исходном (без обработки МЭМИ) состоянии в присутствии каприлгидроксамовой кислоты имели гидрофобную или смешанного типа поверхность (табл. 4).

В результате предварительной электромагнитной импульсной обработки минералов в течение 50-100 с ( $N_{\rm imp} \cong 5 \cdot 10^3 - 10^4$ ) происходило повышение гидрофобности поверхности частиц колумбита и танталита в среднем на 6-9 % вследствие удаления гидроксогрупп и хемосорбированной воды с поверхности минералов (табл. 4). С увеличением дозы излучения до  $N_{\rm имп} \cong 1.5 \cdot 10^4$  наблюдалось снижение гидрофобных свойств минеральной поверхности практически до исходного состояния.

$N_{\mu_{\rm MII}}, 10^3$	Число прилипших к пузырьку воздуха минеральных частиц при различной продолжительности контакта (мс), %							
	50	500	5000					
Колумбит								
0	61	73	89					
1	62	72	88					
5	68	79	93					
10	67	80	92					
15	63	75	89					
Танталит								
0	69	74	81					
1	69	75	81.5					
5	76	81	86					
10	78	82.5	85					
15	72	74.5	80					
Циркон								
0	52	65	71					
5	46	61	68					
15	53	65.5	71					

ТАБЛИЦА 4. Влияние МЭМИ на гидрофобность минералов редких металлов в присутствии каприлгидроксамовой кислоты при pH 2.1

В отличие от колумбита и танталита с ростом числа МЭМИ до  $N_{\rm имп} \cong 5 \cdot 10^3$  гидрофобность поверхности циркона снижалась в среднем на 1-6% (табл. 4) ввиду адсорбции гидроксильных ионов и молекул воды на поверхности минерала. Увеличение дозы излучения до  $N_{\rm имп} \cong 1.5 \cdot 10^4$ вызывало локальный нагрев минеральных частиц, что (по данным РФЭС) способствовало удалению с поверхности циркона гидроксильных ионов и молекул воды и приводило к улучшению гидрофобных свойств минерала.

В области малых доз излучения  $N_{\rm имп} \leq 5 \cdot 10^3 \ (t_{\rm obp} \leq 50 \ {\rm c})$  флотируемость колумбита (при концентрации каприлгидроксамовой кислоты 500 мл/л) оставалась практически постоянной  $\varepsilon \simeq 72$  %. Применение предварительной импульсной обработки минерала в диапазоне изменения  $N_{\rm имп}$  от 5  $\cdot$  10<sup>3</sup> до 3  $\cdot$  10<sup>4</sup> позволило повысить флотационную активность колумбита на 4–9% (рис. 11), причем наибольший показатель  $\varepsilon = 81\%$  был получен при режиме импульсной обработки  $N_{\text{имп}} \cong 10^4$ . В указанном диапазоне значений  $N_{\text{имп}} (5 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4)$  обработка циркона вызывала снижение флотируемости минерала в среднем на 5% (с 62 до 57%); максимальное снижение показателя  $\varepsilon$  происходило при  $N_{\rm имп} \simeq 10^4$ . Нетепловое воздействие МЭМИ на образцы полевого шпата не вызывало существенного изменения флотационной активности породообразующего минерала (рис. 11).

В результате проведенных комплексных исследований эффекта направленного изменения структурно-химических, физико-химических и технологических свойств минералов редкометалльного комплекса при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения экспериментально обоснован рациональный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки минералов редких металлов  $N_{\rm имп} \cong 10^4$ ,  $t_{\rm obp} \cong 100$  с, при котором происходило повышение селективности флотационного разделения колумбита и циркона — разница значений извлечения минералов в пенный продукт  $\Delta \varepsilon$  до и после обработки МЭМИ составила 11 и 24.5% соответственно. В данных условиях импульсных энергетических воздействий при увеличении концентрации каприлгидроксамовой кислоты до 800 мг/л достигались более высокие показатели флотации рудных минералов (рис. 11) — извлечение колумбита и циркона в пенный продукт составило 91 и 59 % соответственно, а значение  $\Delta \varepsilon - 32$  %, существенного повышения флотационной активности полевого шпата не происходило.

### выволы

На основании комплекса проведенных исследований вскрыт механизм и выявлены стадии процесса структурно-химических преобразований поверхности колумбита, танталита, циркона и полевого шпата в результате нетеплового воздействия высоковольтных наносекундных импульсов. По данным РФЭС и микроскопии высокого разрешения, на начальных стадиях процесса при малых дозах излучения ( $N_{\rm имп}$  от  $10^3$  до  $5 \cdot 10^3$ ) структурное состояние поверхностного слоя минералов характеризовалось наличием гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды, что в большей степени выражено для циркона и полевого шпата.

С увеличением дозы излучения до  $N_{\rm имп} \ge 5 \cdot 10^3 - 1.5 \cdot 10^4$  происходило удаление хемосорбированной воды и гидроксогрупп с поверхности колумбита (танталита), что вызывало повышение гидрофобности и флотационной активности минералов. Основные структурные трансформации поверхности циркона и полевого шпата, стимулированные воздействием полей высоких напряжений, связаны с процессами гидроксилирования – гидратации при N<sub>имп</sub> ~ 5 · 10<sup>3</sup> и последующими дегидроксилированием – дегидратацией ( $N_{\rm имп} \ge 10^4$ ) поверхностных атомов кремния; в отличие от циркона гидратированность поверхности полевого шпата сохранялась с ростом дозы излучения. Установлен рациональный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки минералов редкометалльного комплекса  $N_{\rm имп} \cong 10^4$ ,  $t_{\rm obp} \cong 100$  с, при котором происходило существенное повышение селективности флотационного разделения колумбита и циркона. 132

Полученные результаты показали принципиальную возможность применения импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности вскрытия тонкодисперсных комплексов минералов редких металлов, направленного изменения их структурно-химических, физико-химических, электрохимических и электрических свойств и улучшения технологических показателей флотации при доводке черновых тантал-ниобиевых гравитационных концентратов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сидоренко Г. А., Александрова И. Т., Петрова Н. В. Технологическая минералогия редкометалльных руд. — СПб.: Наука, 1992. — 236 с.
- **2.** Ожогина Е. Г., Рогожин А. А., Котова О. Б. Технологическая минералогия руд редких металлов // Прогрессивные методы обогащения и комплексная переработка природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения, 16–19 сентября 2014 г.): Алматы: Изд-во АО "ЦНЗМО", 2014. С. 22–25.
- **3. Чантурия Е. Л.** Теоретические аспекты и электрохимического метода водоподготовки в условиях флотации редкометалльного сырья // Комплексная переработка минерального сырья (Плаксинские чтения, 9–11 октября 1990 г.). М.: Наука, 1992. С. 165–174.
- 4. Anderson C. D., Taylor P. R., and Anderson C. G. Rare earth flotation fundamentals: A review, Proceedings of the XXVIII International Mineral Processing Congress, IMPC 2016, September 11–15, Quebec, Canada, Quebec: Published by Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2016, ID 732.
- 5. Чантурия В. А., Чантурия Е. Л., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Копорулина Е. В., Самусев А. Л., Анашкина Н. Е. Влияние кислотной и электрохимической обработки минеральных суспензий на физико-химические и электрические свойства танталита, колумбита, циркона и полевого шпата // ФТПРПИ. — 2016. — № 4. — С. 142–157.
- 6. Чантурия В. А., Чантурия Е. Л., Рязанцева М. В., Хабарова И. А. Влияние предварительной кислотной обработки на сорбцию гидроксаматовых кислот и флотацию минералов редких металлов // Обогащение руд. 2016. № 5. С. 19–24.
- Chanturiya V. A., Bunin I. Zh., Ryazantseva M. V., and Filippov L. O. Theory and application of highpower nanosecond pulses to processing of mineral complexes, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2011, Vol. 32, No. 2. — P. 105–136.
- Somani Aditya, Nandi Tapas K., Pal Samir K., and Majumder Arun K. Pre-treatment of rocks prior to comminution – A critical review of present practices, Int. J. of Mining Science and Technology, 2017, Vol. 27. — P. 339–348.
- 9. Стрекалова Т. А., Коростовенко В. В. Разрядно-импульсная интенсификация рудоподготовки к выщелачиванию высокоценных материалов и труднообогатимого сырья // ФТПРПИ. — 2010. — № 2. — С. 117-124.
- 10. 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. — С. 680-683.
- 11. 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. С. 372–376.
- 12. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А. Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изменения состава и химического состояния атомов поверхности халькопирита и сфалерита до и после обработки наносекундными электромагнитными импульсами // ФТПРПИ. 2013. № 3. С. 157–168.

- **13.** Melitz W., Shena J., Kummel A. C., and Lee S. Kelvin probe force microscopy and its application, Surface Science Reports, 2011, Vol. 66, No. 1. P. 1–27.
- **14.** Ozer N., Chen Din-Guo, and Lambert C. M. Preparation and properties of spin-coated Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film by the sol-gel process for electrochromic application, Thin Solid Films, 1996, Vol. 277, No. 1−2. P. 162-168.
- Grosvenor A. P., Kobe B. A., Biesinger M. C., and McIntyre N. S. Investigation of multiplets splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, Surface and interface analysis, 2004, Vol. 36. — P. 1564–1574.
- **16. Wagner C. D., Naumkin A. V., Kraut-Vass A., et al.** NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, standard reference database 20, Vers. 3.4, Web version, 2000 2008, http://srdata.nist.gov/xps.
- 17. Щапова Ю. В., Вотяков С. Л., Кузнецов М. В., Ивановский А. Л. Влияние радиационных дефектов на электронную структуру циркона по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журн. структур. химии. 2010. № 4. С. 687–692.
- Marshall G. M., Patarachao B., Moran K., and Mercier P. H. J. Zircon mineral solids concentrated from athabasca oil sands froth treatment tailings: surface chemistry and flotation properties, Minerals Engineering, 2014, Vol. 65. — P. 79–87.
- Zakaznova-Herzog V. P., Nesbitt H. W., Bancroft G. M., and Tse J. S. Characterization of leached layers on olivine and pyroxenes using high resolution XPS and density functional calculation, Geochimica and Cosmochimica Acta, 2008, Vol. 72. P. 69–86.
- **20.** Bino G. G. and Groning P. X–Ray photoelectron spectroscopy (XPS) used as a structural and chemical surface probe on aluminosilicate minerals, European J. of Miner., 1998, Vol. 10. P. 423–437.
- 21. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Чантурия Е. Л., Копорулина Е. В., Анашкина Н. Е. Физико-химические и электрические свойства поверхности танталита и колумбита в условиях электрохимических и импульсных энергетических воздействий // Изв. РАН. Сер. Физическая. — 2017. — Т. 81. — № 3. — С. 296–301.
- 22. Заяц Н. С., Конакова Р. В., Миленин В. В., Миленин Г. В., Редько Р. А., Редько С. Н. Структурные трансформации в гомо- и гетерогенных системах на основе GaAs, обусловленные СВЧ-облучением // Журн. техн. физики. — 2015. — Т. 85. — № 3. — С. 114–118.
- **23.** Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А., Якушкин В. П. Влияние ионизирующих излучений на процесс флотации. М.: Наука, 1971. 58 с.
- 24. Орлова Д. В., Данилов В. И., Зуев Л. Б., Стаскевич О. С. Влияние малых электрических потенциалов на микротвердость металлических материалов // Физика твердого тела. — 2016. — Т. 58. — № 1. — С. 11–13.
- **25.** Плаксин И. Н., Шрадер Э. А. О взаимодействии флотационных реагентов с некоторыми несульфидными минералами редких металлов. — М.: Наука, 1967. — 83 с.
- **26. Чантурия В. А., Шафеев Р. Ш.** Химия поверхностных явлений при флотации. М.: Недра, 1977. 191 с.
- **27.** Рязанцева М. В., Богачев В. И. Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на электрофизические свойства пирита и арсенопирита // ФТПРПИ. 2009. № 5. С. 99–105.
- 28. Чантурия Е. Л., Щербакова М. Я., Истомин В. Е. Исследование по спектрам ЭПР поверхностных свойств некоторых минералов, подвергнутых электрохимической обработке // ФТПРПИ. 1990. № 1. С. 103–105.
- 29. Ананьева Л. Г. Минералогия. Класс силикатов: учеб. пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2011. 77 с.
- **30.** Закревский В. А., Сударь Н. Т. Электрическое разрушение тонких полимерных пленок // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 931–936.