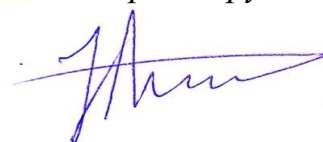


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем комплексного освоения недр  
им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук  
(ФГБУН ИПКОН РАН)

*На правах рукописи*



Анашкина Наталия Евгеньевна

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА  
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ, СТРУКТУРНЫХ И  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ  
МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТОВ ПРИ НЕТЕПЛОМ ВОЗДЕЙСТВИИ  
ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ**

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук  
Бунин Игорь Жанович

Москва – 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБОГАЩЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ.....	21
1.1. Основные технологии переработки и обогащения алмазосодержащих руд.....	22
1.2. Вещественный состав руд и типоморфизм минералов кимберлитов....	30
1.3. Свойства алмаза. Структурные дефекты в кристаллах и их влияние на электронно-оптические характеристики алмаза.....	36
1.4. Факторы, влияющие на технологические свойства поверхности алмазов при флотационном обогащении .....	41
1.5. Энергетические методы интенсификации процессов рудподготовки и обогащения алмазосодержащих руд .....	46
1.6. Основные выводы, цель и задачи исследований.....	54
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	58
2.1. Характеристика материалов исследований.....	58
2.2. Электрофизические параметры МЭМИ и условия электроимпульсной обработки минералов.....	62
2.3. Методы анализа химического (фазового) состава, структурно- химических, электрофизических и механических свойств минералов.....	68
2.4. Методы анализа физико-химических и флотационных свойств минералов.....	78

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ, МЕХАНИЧЕСКИХ (МИКРОТВЕРДОСТИ) И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТОВ ПРИ НЕТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ.....	84
3.1. Об особенностях нетеплового воздействия МЭМИ на геоматериалы сложного вещественного состава.....	84
3.2. О механизмах диэлектрической поляризации природных минералов-диэлектриков.....	85
3.3. Изучение механизма разупрочнения породообразующих минералов в условиях воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения...	90
3.3.1. Изменение микрорельефа поверхности породообразующих минералов при воздействии МЭМИ.....	90
3.3.2. Анализ структурных особенностей поверхности породообразующих минералов (дефекты кристаллической структуры).....	93
3.3.3. Влияние МЭМИ на микротвердость минералов.....	99
3.4. Экспериментальное изучение влияния МЭМИ на донорно-акцепторные, электрофизические свойства и смачиваемость породообразующих минералов кимберлитов.....	104
3.4.1. Исследование функционально-химического состава поверхности породообразующих минералов.....	104
3.4.2. Влияние МЭМИ на смачиваемость (гидрофильно-гидрофобный баланс) поверхности минералов.....	107
3.4.3. Изменение электрокинетического потенциала минералов в условиях импульсных энергетических воздействий.....	110
Выводы к главе 3.....	114

ГЛАВА 4. ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ, СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ПРИ НЕТЕПЛОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ.....	116
4.1. Анализ дефектных центров в алмазах по данным ИК-фурье-спектроскопии.....	116
4.2. Экспериментальное обоснование механизма электрического разрушения (деструкции) минеральных пленок на поверхности алмазов...	120
4.3. Об особенностях образования и эволюции структурных дефектов кристаллов алмазов при воздействии наносекундных МЭМИ.....	126
4.4. Изменение структурно-химических свойств поверхности и электрокинетического потенциала синтетических алмазов в условиях воздействия МЭМИ.....	132
4.4.1. Функционально-химический состав поверхности алмазов.....	132
4.4.2. Влияние МЭМИ на электрокинетический потенциал частиц алмазов	139
4.5. Оценка гидрофобности поверхности алмазов.....	141
4.6. Флотационные свойства кристаллов природных технических алмазов.	144
Выводы к главе 4.....	146
ГЛАВА 5. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ .....	149
5.1. Воздействие МЭМИ на технологические свойства алмаза и породообразующих минералов .....	149

5.2. Рациональные параметры и условия электромагнитной импульсной обработки алмазосодержащих кимберлитов.....	151
5.3. Рекомендации по применению способа обработки геоматериалов наносекундными МЭМИ в технологическом процессе обогащения алмазосодержащих кимберлитов (на примере фабрики №3 Мирнинского ГОКа).....	154
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	158
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	162

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

<b>АСМ</b>	атомно-силовая микроскопия
<b>ДЭС</b>	двойной электрический слой
<b>Ж:Т</b>	отношение твердого вещества к жидкому
<b>ИКС</b>	инфракрасная спектроскопия
<b>ЛСКМ</b>	лазерная сканирующая конфокальная микроскопия
<b>МГОК</b>	мирнинский горно-обогатительный комбинат
<b>ММС</b>	мельница мокрого самоизмельчения
<b>МЭМИ</b>	мощные электромагнитные импульсы
<b>ОМ</b>	оптическая микроскопия
<b>ОФ</b>	обогатительная фабрика
<b>ПАВ</b>	поверхностно активное вещество
<b>ПС</b>	пенная сепарация
<b>РЛС</b>	рентгенолюминесцентная сепарация
<b>РСМА</b>	рентгеноструктурный микроанализ
<b>РФЭС</b>	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
<b>РЭМ</b>	растровый электронный микроскоп
<b>СВЧ</b>	сверхвысокочастотное излучение
<b>УФ</b>	ультрафиолетовое излучение
<b>ЭИ</b>	электроимпульсная
<b>Есв</b>	энергия связи
$N_{imp}$	количество импульсов
$pK_\alpha$	константа протолитических равновесий
$t_{threat}$	время обработки

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность** диссертации обусловлена необходимостью совершенствования технологии обогащения руд алмазоносных кимберлитов на основе разработки и внедрения новых способов интенсификации процессов дезинтеграции, вскрытия пороодообразующих минералов, селективного распознавания и выведения кристаллов алмазов при дроблении и измельчении, выявления новых разделительных признаков и увеличения контрастности физико-химических, электрофизических и люминесцентных свойств алмазов и минералов породы (Чантурия, Горячев и др., 2008, Чантурия и др., 2015).

При существующей в России технологии добычи и переработки алмазоносных кимберлитов повреждаемость кристаллов алмаза составляет от 25% до 75%, что приводит к потере полезной массы кристаллов по разным оценкам от 12 до 29% (Каплин, 2010). Основным источником повреждений алмаза при переработке кимберлитовых руд является процесс их самоизмельчения, приводящий к нарушению целостности значительного числа кристаллов алмаза. Кроме того, использование в данном процессе высокоминерализованных оборотных вод, а также дополнительное растворение компонентов из рудной массы приводит к образованию примесных гидрофильных пленок на поверхности кристаллов и, как следствие, изменению их технологических свойств (Чантурия и др., 2013).

Повышение сохранности кристаллов алмазов при их извлечении из руд можно обеспечить как за счет предварительного разупрочнения минералов кимберлита и сокращения пребывания рудной массы в мельницах мокрого самоизмельчения (ММС), так и вследствие направленного изменения (модификации) структурно-химических и технологических свойств самого алмаза. Практика исследований в области переработки алмазосодержащих кимберлитов свидетельствует об экономической нецелесообразности применения традиционных технологий и существенных потерях алмазов крупностью менее 5 мм (Чантурия, Горячев и др., 2008). В связи с этим, проблема разработки новых

процессов и методов, обеспечивающих эффективную комплексную переработку труднообогатимых кимберлитов, повышение извлечения и сохранность целостности и природного качества алмазов, является весьма актуальной.

В последние годы в России и за рубежом все большее значение приобретают новые, высокоэффективные, энергосберегающие методы переработки труднообогатимого алмазосодержащего минерального сырья (Чантурия, Лунин, 1983; Юсупов, 1982; Трофимова и др., 2000; Миненко, 2004; Диденко и др., 2008; Двойченкова и др., 2012; Курец и др. 2013; Верхотуров и др., 2014; Бочкарев, Ростовцев, 2007), такие как электрохимический метод водоподготовки, обработка химическими реагентами, ультразвуковая обработка минеральных суспензий (пульп), водных систем и реагентов, криогенная обработка, механохимическая активация и другие методы, способствующие повышению эффективности технологического процесса извлечения алмазов из руд и сохранности кристаллов алмазов при измельчении кимберлитов в мельницах самоизмельчения.

Одним из путей повышения эффективности процессов дезинтеграции минерального сырья, разделения минералов с близкими физико-химическими и технологическими свойствами является использование в подготовительных операциях перед обогащением руд нетрадиционных (немеханических) методов энергетических воздействий, таких как радиационные, ультразвуковые, электрохимические, лазерные, плазменные, микроволновые, электроимпульсные и другие виды воздействий. Вопросам применения энергетических воздействий на геоматериалы с целью интенсификации процессов переработки минерального сырья посвящены работы отечественных и зарубежных исследователей: И.Н. Плаксина, В.А. Чантурии, Р.Ш. Шафеева, В.П. Якушкина, Г.Р. Бочкарева, Ю.В. Гуляева, В.А. Черепенина, В.Д. Лунина, И.Ж. Бунина, А.Т. Ковалева, М.В. Рязанцевой, И.А. Хабаровой, В.Е. Вигдергауза, В.И. Ростовцева, Ю.П. Вейгельта, С.А. Гончарова, В.И. Куреца, Ю.А. Гуськова, К.Е. Наге, N.A. Rowson, C. Sahuoun и других.



В ИПКОН РАН было экспериментально показано (И.Ж. Бунин, 2009; М.В. Рязанцева, 2009; И.А. Хабарова, 2011), что нетепловое воздействие мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на тонкодисперсное минеральное сырье вызывает селективное раскрытие сростков и направленное (контрастное) изменение структурно-химических и флотационных свойств полупроводниковых рудных (сульфидных) минералов. В диссертации для обоснования эффективности применения импульсных энергетических воздействий в технологическом процессе извлечения алмазов из кимберлитовых руд впервые проведены комплексные экспериментальные исследования механизма воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения на структурные, физико-химические, механические и технологические свойства природных минералов-диэлектриков – порообразующих минералов кимберлита (оливина, серпентина, кальцита) и кристаллов алмазов.

**Цель работы** – установление основных закономерностей изменения структурно-химических, механических, электрических, физико-химических и технологических свойств алмазов и порообразующих минералов кимберлитов в условиях воздействия мощных (высоковольтных) наносекундных электромагнитных импульсов и обоснование рациональных параметров электромагнитной импульсной обработки геоматериалов для повышения сохранности алмазов и эффективности процессов извлечения ценных кристаллов из руд.

**Идея работы** – эффективное использование нетеплового воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения для разупрочнения природных минералов-диэлектриков (порообразующих минералов кимберлитов), направленного изменения структурно-химических, физико-химических и флотационных свойств кристаллов алмаза.

#### **Задачи исследований:**

Изучение закономерностей изменения структурно-химических свойств поверхности, состава структурных дефектов, механических, электрических, физико-химических и технологических (флотационных) свойств алмазов и

породообразующих минералов кимберлита (оливина, серпентина и кальцита) в зависимости от параметров электромагнитного импульсного излучения, в том числе:

1) вскрытие и изучение основных механизмов изменения структурно-химических свойств и преобразования поверхности алмазов и породообразующих минералов в условиях нетеплового воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения с учетом влияния параметров электроимпульсной обработки;

2) исследование влияния МЭМИ на содержание структурных дефектов и механические свойства (микротвердость) природных минералов-диэлектриков;

3) изучение изменений электрических, физико-химических (гидрофобно-гидрофильное состояние, смачиваемость) и технологических (флотационных) свойств кристаллов алмазов и породообразующих минералов в результате предварительной электромагнитной импульсной обработки;

4) установление и обоснование рационального режима нетеплового воздействия МЭМИ на минералы кимберлита для достижения максимального раскрытия и обеспечения сохранности кристаллов алмазов в процессе измельчения кимберлитовых руд, направленного (контрастного) изменения структурно-химических и технологических свойств природных минералов-диэлектриков для повышения эффективности технологического процесса извлечения алмазов из руд.

**Методы исследований.** Для решения поставленных задач использовался комплекс современных аналитических, физических и физико-химических методов изучения микроструктуры и свойств минералов.

- Обработка минеральных проб проводилась на лабораторной установке для электромагнитной импульсной обработки УОМЭП – 1.

Комплексное исследование структурно-химических, физико-химических и технологических свойств алмазов и породообразующих минералов кимберлита до и после обработки образцов МЭМИ проводили с использованием следующих современных физико-химических методов анализа:

- для анализа фазового состава и структурных примесей поверхности порообразующих минералов кимберлитов и кристаллов природных и синтетических алмазов использовали методы РФЭС и ИК-фурье-спектроскопии;

- морфологические и структурно-химические свойства поверхности изучали методами аналитической электронной, лазерной сканирующей, сканирующей зондовой и оптической микроскопии (Аналитический центр изучения природного вещества при комплексном освоении недр);

- микротвердость порообразующих минералов определяли по методу Виккерса;

- оценку смачиваемости поверхности алмазов проводили методом В.А.Глембоцкого. Для порообразующих минералов кимберлита использовался метод лежащей капли для определения краевого угла смачивания;

- флотуруемость природных алмазов изучали методом беспенной флотации;

- для изучения электрических свойств поверхности синтетических алмазов и порообразующих минералов кимберлитов применялись методы электроосмоса и электрофореза, а также метод Кельвина для определения электростатического потенциала природных алмазов;

- для анализа и интерпретации полученных результатов применяли методы статистической обработки экспериментальных данных, методы цифровой обработки и анализа компьютерных изображений поверхности минералов, а также методики анализа ИК-спектров.

#### **Объекты исследований:**

- процессы структурно-химических преобразований поверхности алмазов и порообразующих минералов кимберлитов в условиях воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения;

- процессы образования структурных дефектов в кристаллах алмазов и порообразующих минералах при импульсных энергетических воздействиях, обуславливающие контрастное изменение механических свойств геоматериалов;

- процессы электроимпульсной деструкции гидрофильных минеральных образований на поверхности природных алмазов и модификации структурно-

чувствительных (оптико-спектроскопических, донорно-акцепторных, электрических, физико-химических и технологических) свойств алмазных кристаллов при воздействии МЭМИ;

- процессы регулирования гидрофобно-гидрофильным состоянием поверхности алмазов и минералов кимберлитов для повышения извлечения природных алмазов методом беспенной флотации.

### **Предметы исследований:**

- состав породообразующих минералов кимберлитов (оливина, серпентина и кальцита; Республика Саха (Якутия)), природных технических (месторождение Булкур) и синтетических (АС-120) алмазов, а также поверхностных минеральных образований на алмазах в подготовительных операциях обработки МЭМИ и процессах обогащения;

- структурно-химические, оптико-спектроскопические, механические, донорно-акцепторные, электрические, физико-химические (гидрофобность, смачиваемость) и технологические (флотационные) свойства алмазов и породообразующих минералов в процессе нетеплового воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения;

- рациональные параметры электромагнитной импульсной обработки природных минералов-диэлектриков для разупрочнения кимберлитовой породы, повышения сохранности кристаллов алмазов за счет сокращения времени измельчения кимберлитов в мельницах самоизмельчения, увеличения контрастности физико-химических свойств поверхности алмазов и минералов породы и улучшения технологического процесса извлечения алмазов из руд.

## ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. В результате воздействия мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на алмазосодержащие кимберлиты происходит эффективное разупрочнение породообразующих минералов, селективное раскрытие полиминеральных комплексных сростков при сохранении целостности и основных природных свойств кристаллов алмаза. Разупрочнение пород достигается за счет образования каналов электрического пробоя в породообразующих минералах кимберлита вблизи металлсодержащих включений, а также деструкции поверхностного слоя оливина, серпентина и образования микротрещин в кальците, что приводит к уменьшению микротвердости на 40-66%.

В кристаллической решетке алмаза формируются дополнительные планарные образования интерстициального характера – «плейтлетс», характерные для природных алмазов с повышенными прочностными свойствами, что способствует большей сохранности кристаллов алмаза при измельчении кимберлитов.

2. Механизм стадийного процесса структурно-химических преобразований поверхности породообразующих минералов кимберлитов и алмазов при воздействии МЭМИ для направленного изменения физико-химических и технологических свойств минералов заключается в следующем:

- при малых экспозиционных «дозах» электромагнитного излучения ( $t_{\text{treat}} = 10 - 30$  с) происходит *дегидроксилирование* поверхности породообразующих минералов и *электрическое разрушение* гидрофильных минеральных пленок на поверхности алмазов, что вызывает повышение гидрофобности кальцита, оливина и алмазов;

- увеличение времени воздействия ( $t_{\text{treat}} > 30$  с) вызывает *окисление* (гидроксилирование, гидрирование) поверхности и снижение гидрофобности оливина, кальцита и алмаза; *деструкцию* минеральных образований на поверхности алмаза и поверхностного слоя серпентина.

3. Индуцированные электрическим полем структурно-химические преобразования поверхности алмазов вызывали следующие изменения гидрофильно-гидрофобного состояния и флотационных свойств алмазных кристаллов, свидетельствующие о перспективах применения МЭМИ для повышения эффективности технологического процесса извлечения алмазов из руд:

- снижение числа гидрофильных алмазов изучаемой коллекции на 22% (с 45% до 23%; минимум достигался при  $t_{treat} \sim 150$  с) и увеличение числа кристаллов со смешанными свойствами. Максимальное содержание гидрофобных алмазов получено в результате обработки МЭМИ в течение  $t_{treat} \cong 50$  с; при увеличении  $t_{treat}$  до 100–150 с число гидрофобных индивидов снижалось;

- повышение извлечения алмазов в процессе беспенной флотации с 47% (без обработки МЭМИ) до 61% (МЭМИ,  $t_{treat} \cong 150$  с), причем максимальное содержание гидрофобных флотируемых кристаллов достигалось при  $t_{treat} \cong 30$  с.

**Научная новизна работы** заключается в выявлении и экспериментальном обосновании следующих механизмов изменения структурно-химических, механических, физико-химических и технологических свойств *природных минералов-диэлектриков* – порообразующих минералов кимберлитов (оливина, серпентина, кальцита) и алмазов при воздействии мощных электромагнитных импульсов (МЭМИ):

- *разупрочнение* порообразующих минералов вследствие образования микроканалов электрического пробоя вблизи тонкодисперсных металлсодержащих включений (сульфидов, оксидов), разупорядочения структуры (деструкции) поверхностного слоя минералов в результате высоковольтной поляризации минерального вещества и воздействия на минеральную поверхность активных продуктов излучения плазмы искрового разряда, вызывающее существенное уменьшение микротвердости минералов-диэлектриков;

- дисперсионное *упрочнение* алмазов вследствие образования новых дефектов типа *B2* (плейтлетс) без глубокой структурной перестройки кристаллов,

что, предположительно, вызывает повышение прочностных свойств алмазов и способствует большей сохранности ценных кристаллов при измельчении кимберлитов;

- поглощение энергии импульсного электромагнитного излучения в процессе *стадийных структурно-химических преобразований поверхности* минералов, вызывающих контрастное (разнонаправленное) изменение электрических, физико-химических и технологических (флотационных) свойств алмазов и минералов породы.

Получены новые экспериментальные данные о влиянии МЭМИ на комплекс структурных, механических, электрических, физико-химических и технологических свойств алмазов и породообразующих минералов кимберлитов, подтверждающие развиваемые в диссертации представления о механизме нетеплового воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения на геоматериалы:

- снижение микротвердости породообразующих минералов в целом на 40–66% при сохранении целостности и природных свойств кристаллов алмазов и контрастное (разнонаправленное) изменение функционально-химического состава поверхности, электрических и физико-химических (гидрофобность) свойств алмазов и минералов породы;

- увеличение извлечения алмазов при флотации за счет предварительной обработки МЭМИ, вызывающей деструкцию и удаление с поверхности кристаллов гидрофильных минеральных пленок, увеличение абсолютного значения электрокинетического потенциала и гидрофобных свойств алмазов.

**Научное значение работы.** Вскрыт и экспериментально обоснован механизм изменения химического (фазового) состава поверхности, физико-химических, структурных и технологических свойств алмазов и породообразующих минералов кимберлитов при импульсном энергетическом воздействии, что позволило обосновать рациональные режимы и условия электромагнитной импульсной обработки геоматериалов, обеспечивающие повышение эффективности процессов дезинтеграции и разупрочнения минералов

породы при максимальной сохранности алмазных кристаллов и флотационного извлечения алмазов из руд и концентратов.

**Обоснованность и достоверность** научных положений, выводов и рекомендаций, представленных в работе, подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследований, непротиворечивостью полученных результатов и выводов; достижением высокой эффективности процессов дезинтеграции (разупрочнения) породообразующих минералов кимберлитов, электроимпульсного разрушения минеральных пленок на поверхности алмазов, контрастного структурно-химического модифицирования свойств алмазов и минералов породы при нетепловом воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения в интервале изменения установленных рациональных параметров МЭМИ; использованием методов математической статистики для обработки полученных экспериментальных данных.

**Личный вклад автора** заключается в проведении аналитического обзора научно-технической информации о методах, применяемых при обогащении алмазоносных кимберлитов, формировании эталонной коллекции минералов кимберлитов и алмазов, проведении кристаллохимической классификации природных технических алмазов и выполнении экспериментальных исследований по влиянию МЭМИ на структурно-химические, морфологические, физико-химические, механические, электрические, флотационные свойства алмазов и породообразующих минералов кимберлитов, анализе и обобщении полученных результатов.

**Практическое значение работы** заключается в разработке рациональных параметров нетеплового воздействия высоковольтных наносекундных импульсов и условия электромагнитной импульсной обработки кимберлитов для повышения эффективности технологических процессов разупрочнения породообразующих минералов, извлечения алмазов из руд и обеспечения сохранности ценных кристаллов при измельчении алмазосодержащих кимберлитов в мельницах самоизмельчения.



Получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о высокой эффективности предварительной электромагнитной импульсной обработки порообразующих минералов кимберлита (Якутия) и природных технических алмазов месторождения Булкур (Нижне-Ленский район Сибирской платформы):

- максимальное относительное изменение (уменьшение) микротвердости порообразующих минералов составило: для оливина 62%, кальцита – 66%, серпентина – 42%, связующей массы кимберлитовой породы на 44%;

- прирост извлечения алмазов в результате предварительной кратковременной (30 с) электромагнитной импульсной обработки кристаллов и флотации составил ~9% (максимальный прирост – 14 % при  $t_{treat} \leq 150$  с) при существенном улучшении флотационных свойств за счет удаления минеральных пленок с поверхности кристаллов.

Даны предварительные рекомендации по использованию импульсных энергетических воздействий (МЭМИ) в технологической схеме обогащения и доводки руды трубки «Интернациональная» на ОФ№3 МГОКа АК «АЛРОСА» для переработки хвостов обогатительных операций направленных на доизмельчение (циркуляция), относящихся к классу крупности руды менее 5 мм, а также концентратов перед операциями липкостной сепарации и флотации.

**Апробация работы.** Основные положения работы докладывались и обсуждались на:

- XIII Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2014), Санкт-Петербург, 2014 г.
- Международном совещании «Прогрессивные методы обогащения и комплексная переработка природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2014)», Алматы, 2014.
- XI, XII и XIII Международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых». – Москва, 2014, 2015, 2016 гг.
- IV, V научной молодежной школе с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования», Москва, 2014, 2015 гг.

- Международном совещании «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения – 2015)», Иркутск, 2015 г.
- 18-й Международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-18), Ростов-на-Дону, 2015 г.
- Всероссийских ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2015, 2016), Москва, 2015, 2016 г.
- XIX Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ–2015), Черноголовка, 2015 г.
- XI-ой международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ – IRS-2015, 2017)», Минск, Беларусь, 2015, 2017 г.
- V Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии в науке о Земле», Новый Афон, Абхазия, 2015 г.
- VI-ой международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов (DFMN-2015)», Москва, 2015 г.
- X Конгрессе обогатителей стран СНГ, Москва, 2015 г.
- VI Всероссийской школе молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», Черноголовка, 2015 г.
- Международной конференции «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2016), Санкт-Петербург, 2016 г.
- 19-й Международном междисциплинарном симпозиуме "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (Order, Disorder and Properties of Oxides – ODPO-19), Ростов-на-Дону, 2016 г.
- Международной конференции " Физика и Механика новых материалов и их применение (PHENMA 2016, 2017) », Surabaya, Indonesia, 2016, 2017 г.
- XIV Международной школе-семинаре "Эволюция дефектных структур в конденсированных (ЭДС – 2016)", Барнаул, 2016 г.

- Международном научном симпозиуме «Неделя горняка - 2017», Москва, 2017 г.
- Международной конференции «50 лет Российской научной школе комплексного освоения недр Земли», Москва, 2017
- XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико- химия и технология неорганических материалов», Москва, 2017 г.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликованы:

- в рекомендованных ВАК РФ изданиях – 7,
- в прочих печатных изданиях – 27,
- всего научных работ – 34.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы использованной литературы из 170 наименований и содержит 180 страницы машинописного текста, 38 рисунков и 11 таблиц.

- В I главе приводятся сведения об основных процессах обогащения кимберлита, обозначаются основные пути интенсификации процессов дезинтеграции и разделения минералов с помощью энергетических воздействий, а также типоморфные характеристики алмазов и кимберлитовой породы;

- Во II главе описаны характеристика материалов и методы проведения экспериментов;

- III глава содержит результаты по экспериментальному исследованию влияния МЭМИ на морфологические, физико-химические, электрокинетические, гидрофобные свойства и микротвердость породообразующих минералов кимберлитов (кальцита, оливина, серпентина);

- В IV главе даны результаты исследований воздействия МЭМИ на морфологические, структурные, физико-химические, электрические и флотационные свойства природных и синтетических алмазов.

- В V главе приводятся основные направления применения метода МЭМИ в технологическом процессе обогащения алмазоносных кимберлитов и обоснование выбора параметров обработки для данного вида руд.

Автор выражает благодарность за научное руководство, помощь в проведении исследований и поддержку доктору технических наук И.Ж. Бунину.

Автор глубоко признателен академику РАН, доктору технических наук, профессору В.А. Чантурия за консультации и помощь на протяжении всей работы.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории теории разделения минеральных компонентов научного отдела проблем комплексного извлечения минеральных компонентов из природного и техногенного сырья ФГБУН ИПКОН РАН им. ак. Мельникова: к.т.н. Г.П. Двойченковой, к.т.н. В.Г. Миненко, к.т.н. М.В. Рязанцевой, к.т.н. И.А. Хабаровой к.т.н. Е.С. Журавлевой и другим, сотруднику Центра изучения минерального вещества при комплексном освоении недр ФГБУН ИПКОН РАН им. ак. Мельникова к. г.-м. н. Е.В. Копорулиной, д.т.н. профессору В.В. Кудряшову, а также сотруднику ФГУП ЦНИГРИ: д. г.-м. н. Г.К. Хачатрян за помощь в проведение исследований и консультации.

## **ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБОГАЩЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ**

При выборе и обосновании эффективности использования предлагаемых к внедрению способов интенсификации процессов обогащения алмазоносных кимберлитов необходимо учитывать особенности применяемой на практике технологической схемы переработки минерального сырья и специфику комплекса типоморфных, физико-химических и технологических свойств породообразующих минералов и алмаза конкретных месторождений. В данной главе проведен анализ основных технологий, применяемых для извлечения алмазов из коренных пород месторождений России, а также некоторых (наиболее важных, усредненных) характеристик морфологии, состава, структуры и свойств породообразующих минералов кимберлитов и алмазов.

В последние годы вопросам разработки способов и технологий интенсификации процессов обогащения алмазосодержащего сырья, базирующихся на использовании физико-химических свойств поверхности алмазов, посвящено большое число публикаций (Чантурия и др., 2009, 2012, 2016; Трофимова и др., 2000; Верхотуров, Амелин, Коннова, 2012; Горячев, Чекушина, 2005; Двойченкова и др., 2011; Бунин и др., 2015, 2017, 2009; Миненко и др., 2004.). В настоящей главе рассмотрены результаты исследований по применению энергетических воздействий на алмазоносные руды с целью повышения эффективности процессов измельчения и разделения минералов кимберлита.

## 1.1. Особенности технологии переработки обогащения алмазосодержащих руд

Особенности технологических процессов обогащения алмазосодержащих руд обусловлены чрезвычайно низким содержанием алмазов в исходном сырье (всего около 0,000005 %), их хрупкостью и большой ценностью, обуславливающей необходимость достижения высокой степени извлечения алмазов (Авдохин, 2006).

Несмотря на ряд особенностей вещественного состава минерального сырья, уровня развития горнодобывающих предприятий, климатических условий и других факторов, современные технологии добычи и обогащения алмазосодержащих кимберлитов в России и зарубежных странах имеют общие тенденции развития.

Отечественная технологическая схема, адаптированная к природно-климатическим, экономико-географическим и техническим условиям России, сводится к следующим основным операциям (Авдохин, Чернышева, 2010). Исходный материал проходит стадию крупного начального дробления и поступает в мельницы самоизмельчения (измельчение в замкнутом цикле с обесшламливающим классификатором). После классификации материал рассеивается на классы, более крупные из которых идут на рентгенолюминесцентную сепарацию (РЛС) и затем на доводку, а более мелкие - на отсадку и на РЛС и жировую сепарации. Класс менее 2 мм обогащается с помощью винтовых сепараторов и флотации.

**Рудоподготовка** состоит в следующем. Измельчение породы в последнее время происходит преимущественно с помощью механического дробления, реже применяется выветривание. Чтобы не повредить алмазы, не допускают большой степени дробления. Степень дробления определяют опытным путем на каждом предприятии, при этом она варьируется от 2 до 5. В связи с необходимостью обеспечения полной сохранности кристаллов алмазов дробление кимберлитовой породы происходит в несколько стадий с проведением после каждой из них

обогачительных операций для исключения из процесса дальнейшей переработки части материала, уже не требующего дробления. Как правило, дробление является трехстадийным, кроме того, часто проводится додрабывание хвостов. Для крупного и среднего дробления обычно используются конусные дробилки (Андреев, Тихонов, 2007).

Крупное дробление на российских фабриках производится в конусных и щековых дробилках. При дроблении на валках степень дробления принимается минимальной – не более 1,5–2. Кимберлитовая порода при дроблении раскалывается по плоскостям спайности отдельных компонентов, в результате чего алмазы легко выкрашиваются породы.

В настоящее время на передовых зарубежных предприятиях для дезинтеграции алмазоносных кимберлитов применяется стадийное дробление в дробилках безударного действия с обогащением между стадиями. Однако, дробление глинистых руд, особенно мелкое (менее 8 мм) в промышленных масштабах неосуществимо. При этом остается нераскрытой значительная часть алмазов меньшей крупности. Поэтому для дезинтеграции исходного сырья и его промежуточных продуктов в России (Якутск) алмазных месторождений с высоким содержанием глины и ископаемого льда основным методом стал процесс мокрого самоизмельчения в мельницах большого диаметра (мельницы типа ММС 70х23, СТЭ 90х30А, Роксайл). При снижении размера дробленного куска до 200-100 мм в мельницах самоизмельчения резко снижается объем измельчающей среды, что обеспечивает выход готового продукта до 60%. Остальная часть материала крупностью +2 мм после первичного обогащения поступает в циркуляцию и направляется на доизмельчение в те же мельницы. Такой принцип измельчения сырья в отечественной технологии получил название «Замкнутая схема обогащения».

Процесс мокрого самоизмельчения обеспечивает эффективную дезинтеграцию руды, сокращение исходной рудной массы по заданному отвальному продукту, значительно упрощает технологическую схему рудоподготовки за счет исключения операций среднего и мелкого дробления, в

зимнее время при обработке мерзлых руд отпадает необходимость в подогреве руды. Существенным недостатком этой схемы являются неизбежные потери массы и качества алмазов за счет их технологической повреждаемости.

**Обогащение.** После измельчения алмазосодержащая рудная масса поступает на грохочение для классификации и далее, разделенная на три потока (+5мм, -5+2мм и -2мм), подвергается обогащению. На отечественных фабриках для каждой крупности сырья используются принципиально разные методы обогащения и соответственно - разное технологическое оборудование (Авдохин, Чернышева, 2010).

Материал крупностью более 5мм после деления на два класса: 30+10 мм и -10+5мм - обогащается методом рентгенолюминесцентной сепарации. На практике покусковая подача материала в зону деления, в которой алмаз фиксируется по уровню светимости под рентгеновским излучением и воздушной струей отсекается в концентрат, позволяет проводить процесс на высоком уровне извлечения алмазных кристаллов (98-99%).

Для обогащения руды класса -5+2 мм применяются гравитационные методы деления минералов по плотности в водной среде: отсадка на пневматических машинах типа МО; винтовая сепарация на сепараторах большой единичной производительности типа СВ-3000. Общее извлечение алмазов за счет циркуляции составляет 97-98%. Для доводки алмазных концентратов данного класса служат комбинированные схемы, в основе которых лежит последовательное применение РЛС и липкостной сепараций. Процесс РЛС проводится на сепараторах типа J1C-4, особенностью процесса является подача мокрого рудного материала в зону рентгеновского излучения специальным центробежным питателем. Процесс липкостной сепарации ведется с применением барабанных сепараторов типа СЛБ-5, на металлический барабан которых наносится жировая мазь определенного состава.

Алмазосодержащая зернистая масса малой крупности - менее 2мм поступает на винтовую сепарацию на сепараторы типа СВ-3000, где не только при делении по плотности сокращается объем материала и происходит отмывка и



вывод тонких шламов с хвостами винтовой сепарации в отвальный продукт. Концентрат винтовой сепарации поступает на крупнозернистую пневмофлотацию. Промышленное применение этого эффективного процесса позволило заменить применяемый до этого метод липкостной сепарации на данном классе крупности, что увеличило фактическое извлечение алмазов крупностью -2мм на 30 %. В настоящее время извлечение алмазов пенной сепарацией составляет порядка 65-70%, а за счёт возврата части хвостовых продуктов пенной сепарации в замкнутый цикл обогащения достигаются и более высокие показатели извлечения - 75-85 %. С пенным продуктом дополнительно извлекается класс -0,5+0,2 мм, который составляет по массе до 15 % в общей массе алмазов класса -2мм.

Существующая на данный момент технология обогащения алмазосодержащего сырья позволяет извлекать до 96-97% алмазов, содержащихся в руде. Однако, возрастающие требования к повышению сохранности природной формы и качества алмазных кристаллов при переработке руд стимулируют совершенствование технологии и основных процессов обогащения.

Рассмотрим подробнее методы обогащения кимберлитовых руд, основанные на учете особенностей морфологических и структурно-химических свойств поверхности и примесного состава алмаза:

В настоящее время рентгенолюминесцентная сепарация алмазов под воздействием рентгеновского излучения средней жесткости 28-30 кэВ является одним из основных методов обогащения и доводки алмазосодержащих руд во всем мире. Различают два способа возбуждения рентгенолюминесценции: воздействие постоянного и импульсного рентгеновского излучения. Импульсное возбуждение позволяет значительно повысить селективность и чувствительность сепаратора за счет анализа кинетических характеристик нарастания и затухания люминесценции кристалла алмаза во время и после окончания импульса излучения. На основе импульсного метода возбуждения работают сепараторы производства НПП «Буревестник». Основным недостатком РЛС является тот факт, что не все алмазы люминесцируют под воздействием рентгеновского

излучения. Некоторые кристаллы люминесцируют в оптическом спектре, отличном от спектра максимальной чувствительности фотоприемных устройств, или не имеют медленной компоненты послесвечения (Тимляев, Миронов, 2007). Как правило, такие алмазы пропускаются РЛ-сепараторами в хвосты, а затем додрабливаются до крупности - 6 мм и извлекаются липкостной сепарацией, а при их низкой гидрофобности направляются в хвосты. Также наряду с алмазами люминесцируют и некоторые сопутствующие минералы (разновидности кальцита, полевой шпат, циркон, шеелит и другие минералы). Поэтому, число световых вспышек на сепараторе обычно превышает число содержащихся в материале кристаллов алмаза, и в связи с этим выход концентрата увеличивается. В случае большого количества других люминесцирующих минералов этот метод извлечения алмазов становится непригодным.

Внедрение рентгенографических сепараторов в схему обогащения материала крупностью -6+3 и -3+1 мм позволит исключить процесс липкостной сепарации. Также перспективным признано применение рентгенографических сепараторов для определения алмаза внутри куска породы в целях сокращения циркулирующих нагрузок на обогатительных фабриках. Возможность работы комплекса сепараторов с мокрым материалом является важнейшим технико-экономическим показателем, поскольку предшествующая рудоподготовка осуществляется в мокром режиме. В сепараторы подают классифицированный по крупности и отмытый от шламов материал, а сухой материал обеспыливают.

В России применение технологии РЛС не ограничивается доводкой концентратов: на ряде фабрик обогащение исходной руды крупностью +5 мм также осуществляется на РЛ-сепараторах. Полученные кондиционные концентраты поступают на ручную разборку и в цех окончательной доводки концентратов (Авдеев и др., 2005). На обогатительных фабриках АК «АЛРОСА» все хвосты РЛС крупностью -6+3 и -3+1 мм объединяют и направляют на липкостную сепарацию, так как в них присутствуют алмазы, оставленные из-за механических потерь, и алмазы со слабой интенсивностью свечения.

На отечественных обогатительных фабриках процесс липкостной сепарации является контрольным, так как обогащению на жировой поверхности подвергаются хвосты рентгенолюминесцентной сепарации. Жировой процесс основан на избирательной способности алмазов удерживаться липкими (жировыми) поверхностями на границе раздела их с водой. При поступлении пульпы, содержащей алмазы, на жировую поверхность частицы гидрофильных минералов (кварца, кальцита и др.) не прилипают к ней и удаляются потоком воды, тогда как гидрофобные алмазы при контакте с жировой поверхностью прочно прилипают и удерживаются на ней. Этот процесс позволяет извлекать алмазы крупностью от 16 до 0,5 мм. В качестве реагентов используются петролатум, октол-600 и индустриальное масло. Из них методом варки изготавливается липкий состав, который наносится на рабочую поверхность ленты сепаратора.

В настоящее время разработаны и применяются усовершенствованные конструкции жировых столов и аппаратов (Кобылкин, Пономарева, 1994). На столах вибрационного типа поперечное движение деки создается электрическим вибратором, лотки делаются длиннее, шириной до 1,2 м. Они могут быть расположены под меньшим углом, чем на обычном качающемся столе.

Эффективность жирового процесса зависит от свойств поверхности алмазов, сопутствующих минералов и пустой породы, а также от характера изменения этих свойств в различных условиях (Куренков, 1957). В результате исследований, проведенных в России, было установлено, что на поверхности алмазов при обычных температурах адсорбируется кислород, который в определенных условиях может увеличивать гидратацию поверхности алмаза. Это и является причиной повышенной смачиваемости поверхности алмазов из россыпных месторождений по сравнению с алмазами коренных месторождений. Для увеличения гидрофобности алмазов рекомендуется применение реагентов-собирателей гетерополярного и аполярного типов. Наряду с этим предлагается также вакуумирование под нагревом с целью десорбции кислорода.

Процесс флотации основан на том, что чистые алмазы гидрофобны и при размере до 1,65 мм быстро всплывают на поверхность, в то время как минералы пустой породы, когда их поверхность очищена, гидрофильны и остаются в воде.

В настоящее время применяют пенную сепарацию и пленочную флотацию (Злобин, 1995). Пенная сепарация алмазов осуществляется в машинах пенной сепарации ПС-1.4, ПФМ-8, ПФМ-10. В машинах ПФМ-8 и ПФМ-10 реализуется принцип пенной сепарации для разделения материала 1,0–2,0 мм (в пенном слое) и принцип флотации из объема пульпы материала крупностью 0,2 – 1 мм. При пенной сепарации применяются реагенты: полифосфат натрия (50–80 г/т), аэрофлот (10–15 г/т), ОПСБ (10–30 мг/л), мазут (500–800 г/т) (Злобин, 2011).

При подготовке исходного материала к пенной сепарации предъявляются определенные требования к методу кондиционирования его с реагентами. Материал должен обязательно пройти операцию предварительного контактирования с реагентами-пептизаторами-собирателями, т.е. до начала сепарации он должен быть полностью обработан реагентами. Задача кондиционирования состоит в том, чтобы обеспечить частицам руды такие свойства, при которых сепарация проходила бы наиболее эффективно. Это относится к свойствам минеральной поверхности, которые, в результате адсорбции на ней реагентов, изменяются. Кондиционирование алмазосодержащего сырья крупностью –2 мм с аполярными реагентами (мазутом) должно осуществляться при высокой плотности исходного питания, так как в данном случае передача реагента из нефтепродуктов происходит по твердой фазе (с частицы на частицу). К одним из визуальных методов контроля за качеством обработки исходного материала аполярными реагентами является наличие явно выраженных радужных пленок (мазутная побежалость) в твердой фазе материала, выходящего из кондиционера. При проведении процесса пенной сепарации существенное влияние на технологические показатели оказывают:

- наличие в руде, поступающей на контактирование с реагентами, частиц менее 0,2 мм и тонких шламов (–0,040 мм);
- закрупление исходного питания частицами крупнее 2 мм;

- температура руды при агитации с реагентами;
- порядок и место подачи реагентов;
- время агитации руды с реагентами;
- отношение Ж:Т при кондиционировании.

Отрицательное действие частиц крупностью менее 0,2 мм связано с тем, что флотационные реагенты сорбируются (закрепляются) на минеральных частицах пропорционально их поверхности, а так как суммарная поверхность шламистых частиц во много раз больше поверхности крупных, то основная часть реагентов поглощается мелкими частицами. Для крупных частиц, при наличии большого количества мелких, плотность покрытия реагентом их поверхности окажется недостаточной, чтобы они сфлотировались. В данном случае даже увеличение расхода реагентов не дает эффективных результатов, так как развитая поверхность шламистых частиц и в этом случае адсорбирует на себя основную часть реагентов. Тщательное обесшламивание (отмывка шламов) руды и использование (в присутствии шламов) полифосфата натрия или его заменителей как пептизаторов шламов (при малых его концентрациях в фазе) и как деэмульгатора стабилизированного шламами мазута (при повышенных концентрациях) является техническим требованием процесса. Отрицательное влияние имеет температура руды при контакте ее с реагентами, если она ниже 16 °С. При низких температурах ухудшаются условия закрепления аполярных реагентов на частицах минерала. Отрицательное влияние на показатели пенной сепарации также оказывает закрупление исходного питания, т.е. присутствие в питании частиц крупнее 2 мм. Это ведет к дополнительным потерям алмазов в отвальных хвостах.

Пленочная флотация применяется как доводочная операция, в основном, для извлечения алмазов мельче 0,5 мм. Перед флотацией материал подвергают очистке. Сначала производятся обезжиривание в горячей воде и оттирка в мельнице. Иногда для повышения активности алмазов и депрессии минералов пустой породы используют хлористый натрий и жидкое стекло.

В России разработан процесс флотомагнитной сепарации. В этом процессе разделение минералов определяется элементарным пленочным процессом флотации – переходом гидрофобных частиц с движущейся твердой поверхности на поверхность воды и последующее их транспортирование потоком воды в отдельный сборник.

Далеко не все алмазы обнаруживаются и извлекаются на обогатительных фабриках. Например, существуют алмазы, которые обладают низкими адгезионными свойствами, т. е. не прилипают к жирам, и потому не извлекаются в операциях липкостной и пенной сепарации. Значительное количество драгоценного сырья не извлекается и РЛС: это алмазы с нехарактерным свечением; в «рубашке»; нераскрывшиеся из кусков кимберлита при рудоподготовке. Благодаря разрабатываемым в настоящее время методам обнаружения алмазов внутри породы можно значительно снизить механическое воздействие на ценные кристаллы.

## **1.2. Вещественный состав руд и типоморфизм минералов кимберлитов**

Кимберлит — это главный коренной источник алмазов. В настоящее время по всему миру найдены тысячи кимберлитовых трубок, но только несколько десятков из них являются промышленно алмазоносными. В настоящее время главным мировым поставщиком алмазов является Африка. Главные африканские страны-добытчики – Ботсвана, ЮАР и Конго. В России главными алмазодобывающим регионами являются Якутия, Восточная Сибирь, Архангельская провинция и Урал.

Кимберлит представляет собой массивную брекчиевидную горную породу (Горячев, 2010), состоящую из первично магматогенного, полностью изменённого цемента и погружённых в цемент разнородных вкрапленников минералов и обломков пород. Эти породы уникальны, и представляют собой вулканические ультраосновные существенно оливиновые породы с повышенной калиевой щелочностью, являющиеся поставщиком наиболее глубинного мантийного

материала и главным источником ювелирного алмазного сырья. Доминирующей формой проявления кимберлитов являются диатремы при подчиненной доли даек (жил) и редкой встречаемости силлов.

Главными породообразующими минералами являются оливин (форстерит) и, нередко, флогопит, слагающие обычно вкрапленники или псевдоморфозы по ним. Основная масса, имеющая, как правило, тонкозернистый облик, сложена серпентин-карбонатными образованиями, включающими варьирующие количества микролитов оливина перовскита, флогопита, апатита, ильменита и магнетита. Кимберлиты являются ультраосновными гибридными породами, содержащими как мантийный, так и коровый материал в варьирующих количествах и соотношениях. Мантийный материал представлен ксенолитами ультраосновных, щелочно-ультраосновных и основных пород и ксенозернами минералов из них – алмазом, гранатом-пиропом, пикроильменитом, хромшпинелидом, оливином, клинопироксеном, ортопироксеном, флогопитом.

С точки зрения выбора рациональных технологий переработки и обогащения коренных алмазосодержащих руд (большая часть которых представлена кимберлитами) с целью извлечения из них природных алмазов основным определяющими факторами являются минеральный состав кимберлитов и кристаллохимические особенности минералов, слагающих кимберлиты и родственные им породы. Кимберлитовые породы можно считать классическим типом геологических образований, минералы и минеральные ассоциации которых характеризуются ярко выраженным типоморфизмом. По генетическим признакам минералы кимберлитовых пород подразделяются на первичные, вторичные и ксеногенные.

К первичным минералам кимберлита относятся оливин, флогопит, клинопироксен, энстатит, алмаз, а также минералы спутники алмаза – хромшпинелиды и гранат и другие минералы. Все они имеют довольно постоянный состав и широко распространены во всех типах кимберлитовых пород.

Большинство кимберлитовых тел (трубок, даек и жил) представляют собой породы, в разной степени измененные вторичными процессами. Образовавшиеся при этом постмагматические минералы, возникшие в результате пневматолито-гидротермальной деятельности, относятся к вторичным минералам. Реальный облик кимберлитовых тел в значительной мере определяется развитием комплекса вторичных минералов, возникших после консолидации породы в результате эндо- и экзогенных преобразований. Вторичными минералами кимберлитов являются силикаты и алюмосиликаты (серпентин, флогопит, хлорит), карбонаты (кальцит, доломит), оксиды (магнетит, гематит, кварц) сульфиды (пирит, сфалерит, галенит), фосфаты (апатит) и другие минералы. Минеральный состав кимберлитов довольно постоянен, но имеются существенные отличия в количественном соотношении отдельных минералов. Усредненный минеральный и химический состав кимберлитов представлен в таблице 1.1 (Веротуров, Амелин, Коннова, 2009).

Таблица 1.1. Основной минеральный и химический состав кимберлитов

Название минерала	Максимальное содержание, %	Химический состав
Серпентин	<90	$Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$
Кремниевые породы	<30	$SiO_2^+$
Кальцит	<30	$CaCO_3^+$
Оливин	<20	$(Mg,Fe)_2SiO_4$
Пироксен	<15	$Ca,Mg(Si_2O_6)$
Плагиоклаз	<15	$(Na,K,Ca)[AlSi_3O_8]$
Магнетит	<10	$Fe_3O_4$
Доломит	<10	$Ca,Mg(CO_3)_2$

При изменении кимберлитов существенным преобразованиям подвергаются не только сами породы, но и мантийные минералы. Наиболее детально изучено поведение этих минералов в процессе выветривания кимберлитовых пород, что в некоторой мере сходно с их преобразованием под действием пневматолитово-



гидротермальных процессов (Зинчук, 2000). Оливин и пироксены в сильно измененных кимберлитах практически полностью замещаются вторичными образованиями - серпентином и монтмориллонитом. Другой характерной особенностью выветривания является коррозионное растрескивание первичных минералов, связанное с адсорбционным понижением их прочности.

Кимберлит является наиболее сложной гибридной горной породой и по многообразию его составляющих минералов практически не имеет аналогов среди других типов горных пород. При этом в различных кимберлитовых трубках содержание как первичных, так и вторичных минералов колеблется в широких пределах - от сотых долей процента до 90 %.

Многообразие минералов, во многих случаях с близкими значениями родственных физических свойств, таких как (плотность, удельная магнитная восприимчивость, люминесценция), объективно создает трудности при выборе эффективных методов извлечения алмазов из дезинтегрированных кимберлитовых руд и определении рациональных режимов и параметров технологических процессов в операциях обогащения.

Рассмотрим подробнее основные особенности главных минералов слагающих кимберлитовую породу.

Оливин - магнезиальный ортосиликат  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  в кимберлитах и ксенолитах ультраосновных пород. Он относится к наиболее распространенным минералам и является главным породообразующим минералом кимберлитов. Многостадийность образования этих пород отразилась в наличии нескольких генераций оливина (Зинчук, 2000).

Оливин первой генерации образует порфиновые вкрапленники, представленные обломками кристаллов угловатой неправильной формы или несколько сглаженных очертаний, реже зернами овально-вытянутой формы размером от долей миллиметра до 10...20 мм. Оливин второй генерации выделяется менее четко, морфологически близок к оливину первой генерации, представлен вкрапленниками овально-вытянутой формы, реже обломками кристаллов размером до 4 мм. Для кристаллов оливина третьей генерации

характерны идиоморфные очертания, короткопризматический габитус и размер от 0,01 мм до 1 мм.

Оливины в кимберлитах и ксенолитах ультраосновных пород существенно форстеритового состава с переменными содержаниями примеси NiO (0,1...0,4 %), низкими концентрациями примеси TiO<sub>2</sub> (<0,1 %), CaO (< 0,2 %).

С позиций гравитационного и магнитного обогащения особенности химического состава оливинов, в частности изменчивость содержания железа и магния, обуславливают указанный диапазон плотности оливинов (3000...3500 кг/м<sup>3</sup>) и диапазон значений их удельной магнитной восприимчивости. Так плотность оливина близка к плотности разделения при тяжелосреднем обогащении кимберлитов (как правило, 3000 кг/м<sup>3</sup>). Эта особенность может приводить к возможному засорению тяжелой фракции оливином, а с учетом его содержания в кимберлитах - росту выхода и разубоживанию оливином тяжелой фракции.

Наряду со знанием минералогических особенностей первичных минералов кимберлитов для понимания поведения пород в процессах их дезинтеграции и обогащения необходимо изучить минералогию вторичных минералов, образующихся в результате протекания постмагматических процессов преобразования кимберлитовых пород и составляющих в конечном итоге 90...95 % объема породы. К таким основным постмагматическим процессам относятся серпентинизация и карбонатизация кимберлитов.

Серпентин Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> образуется в процессе массового гидро-термального изменения ультраосновных, главным образом оливинсодержащих, пород. Распределение серпентина в телах кимберлитовых трубок зависит не только от состава исходной магматической породы, но и от количества и природы ксенолитов, а также характера инфильтрационных процессов. Ксенолиты мантийных ультраосновных пород серпентинизируются одинаково, как и кимберлит, т.е. первичные оливины и пироксены. Эти минералы частично или полностью замещаются серпентином. Его содержание определяется количеством исходных минералов в породе и степенью замещения. Название «серпентин»

относится к группе минералов, включающих хризотил, антигорит и лизардит. Структуры разных полиморфов сходны со структурами минералов группы каолинита. Однако в некоторых серпентинах слои изгибаются, образуя трубчатые структуры (Бери, Мейсон, Дитрих, 1987).

Подавляющее большинство частиц серпентина представлено индивидами субмикроскопических размеров (Афанасьев, Зинчук, Похиленко, 2001). Размер частиц хризотила и особенно лизардита приближается к микронному. Разновидности серпентина по-разному образуют агрегаты из параллельно ориентированных индивидов. Хризотил слагает волокна, которые плотно прилегают друг к другу. Лизардиту свойственно плоскочешуйчатое или немного изогнутое строение индивидов, в связи с чем параллельно ориентированные вокруг зерна оливина чешуйки взаимодействуют между собой и в случае их субмикроскопических размеров формируют своеобразный индивид. Так как для лизардита типична плоскочешуйчатая или слабоизогнутая форма частиц, именно ими сложены оболочки псевдоморфоз, а также прожилки в оливине, реликты которого сохранились.

Кальцит  $\text{CaCO}_3$  является одним из наиболее распространенных карбонатов в кимберлитах. Часто минерал наблюдается в виде неправильных зерен и их агрегатов в основной массе пород (Франценссон, 1968).

Агрегаты кальцита неправильной формы также входят в состав псевдоморфоз по оливину. Довольно часто в кимберлитовых трубках встречаются выделения кальцита в виде прожилков или гнезд. Жилы и гнезда кальцита в кимберлитах нередко выполнены хорошо ограненными кристаллами, образующими друзы. Кальцит характеризуется широким многообразием форм выделений. Основная его масса вместе с минералами группы серпентина слагает основной объем пород большинства кимберлитовых тел, «цементируя» дезинтегрированные породы и минералы различного происхождения. Часть кальцита выполняет пустотно-трещинные образования, формируя в кимберлитах прожилки, друзы и щетки. В настоящее время выделяют следующие виды кальцита:

- ранний (глубинный) первично магматический кальцит (включения в глубинных минералах);

- глубинный метасоматический кальцит - продукт верхнемантийного метасоматоза глубинных пород;

- собственно «кимберлитовый» кальцит, кристаллизация которого связана с различными процессами формирования кимберлитовых тел. По способу и времени образования этот минерал можно подразделить на «кимберлитовый» кальцит, слагающий основную массу пород, «метасоматический» кальцит - продукт карбонатизации некоторых минералов и пород, «поздний гидротермальный» кальцит - выполняющий пустотно-трещинные образования.

Наиболее характерными примесями в кальцитах из кимберлитов являются марганец (MnO - 0...0,37 %), магний (MgO - 0,04...0,34 %), железо (FeO - 0...0,03%), кобальт (CoO - 0...0,46 %), свинец (PbO - 0..0,22 %), медь (CuO - 0..0,09 %) (Зинчук, 2000).

### **1.3. Свойства алмаза. Структурные дефекты в кристаллах и их влияние на электронно-оптические характеристики алмаза**

По сочетанию важнейших параметров алмаз занимает исключительное место среди наиболее перспективных широкозонных полупроводников (Винс, 2011). Алмаз имеет кубическую кристаллическую структуру с сильными ковалентными связями атомов углерода и с рекордно высокой атомной плотностью –  $1,76 \times 10^{23}$  см<sup>-3</sup> атомов в см<sup>3</sup>. При ширине запрещенной зоны в 5,45 эВ, удельное сопротивление нелегированного алмаза составляет  $10^{13}$ – $10^{14}$  Ом×см, напряженность электрического поля пробоя  $10^9$  В/м, подвижность электронов и дырок достигает 4500 и 3800 см<sup>2</sup>/В·с, соответственно. Алмаз чрезвычайно химически устойчив, в присутствии кислорода он окисляется при температурах выше 600°C. У алмаза наивысшая среди известных материалов теплопроводность – 20–24 Вт/см×К при комнатной температуре. Это связано с его исключительно высокой температурой Дебая ( $T_D=1860$ К), благодаря чему

комнатная температура является "низкой" в отношении динамики решетки алмаза. Достоинствами алмаза также являются: высокая радиационная стойкость, прозрачность в широком диапазоне спектра (от ультрафиолетового до радиоволнового), высокие твердость (81-100 ГПа) и скорость распространения звука (18 км/с), низкая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon = 5,7$ ). Все это делает алмаз чрезвычайно перспективным для применения в высокотехнологичных областях науки и техники.

Многие свойства алмаза определяются наличием и концентрацией различного вида дефектов кристаллической решетки (Винс, 2011). В связи с этим, экспериментальное изучение дефектов кристаллической структуры алмаза, закономерностей их образования и последующей трансформации, влияния дефектов на различные свойства алмаза является актуальным для фундаментальных исследований в области создания новых высоких технологий применения алмаза в технике.

К технологическим свойствам алмаза относятся удельный вес, размер зерен, рентгенолюминесцентные свойства, поглощение рентгеновского излучения, поверхностные свойства, прочностные характеристики. Многие из этих свойств зависят от состава и концентрации в кристалле алмаза примесей: структурных (азот в различных формах и водород) и фазовых (графит, карбонаты, вода, углеводороды). Поэтому, экспериментальные данные о дефектно-примесном составе алмаза необходимы для разработки и усовершенствования методов извлечения алмазов.

В настоящее время в алмазе известно более 50-ти дефектов, которые можно подразделить на примесные и непримесные. Значительная часть микродефектов имеет примесное происхождение и представляет собой отдельные чужеродные атомы (нейтральные или электрически заряженные), несколько атомов и их объемные образования – активные центры. Большинство примесных дефектов в алмазе связано с изоморфной примесью азота. Вслед за азотом, второй по распространенности структурной примесью является водород. В алмазе азот

образует более двух десятков различных центров, проявляющихся при спектроскопических исследованиях алмаза.

Весьма характерны для кристаллической решетки алмаза непримесные (собственные) дефекты, к которым относятся вакансии в разных зарядовых состояниях, скопления вакансий, смещенные атомы углерода, точечные и протяженные дислокации. Взаимодействуя с вакансиями, структурные примеси формируют новые оптически активные центры.

Среди структурных примесей в алмазе главную роль играет азот, изоморфно замещающий углеродные атомы в кристаллической решетке алмаза (Соболев, 1978). Содержание азота в алмазах изменяется в широких пределах от 0 до 0,5% и выше. В алмазах из кимберлитов концентрация азота достигает 3000 at. ppm, а алмазах из метаморфических толщ, содержания примеси нередко превышает 5000 at. ppm. Дж. Фокс и Р. Робертсон (Robertson, Fox, Martin, 1934) выделили два типа кристаллов алмаза по содержанию примесей азота: I – азотсодержащие (0,25%) и II – безазотные (менее 0,001% или <20 at. ppm); Бокий Г.Б. и Безруков Г.Н. (Бокий и др., 1986) дополнили их более дробным делением по преобладанию тех или иных структурных дефектов (алмазы промежуточного типа с содержанием азота 0,001 – 0,01%). Таким образом, в настоящее время выделены следующие физические типы алмазов (Вечерин и др., 1997): Па – малоазотные алмазы – достаточно редкие (содержание азота до  $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; Пб – голубые полупроводниковые алмазы (содержание азота  $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , дополнительная примесь бора); Ia – наиболее распространенный тип (содержание азота до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ ); Ib – азот в форме одиночных атомов, редки в природе (0,1%), характерны для синтетических алмазов.

В большинстве алмазов кимберлитового типа, доминирует азот в А-форме (Рисунок 1.1 б). А-центры представляют собой пару смежных, замещающих углерод атомов азота (Davies, 1976). Они проявляются в ИК-спектрах алмазов в виде системы линий 480, 1100, 1212, и 1282 (главный максимум)  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, эти центры фиксируются в спектрах УФ-поглощения алмазов (линии 330,2 и 315,6 нм), а также в видимой области спектра. По данным Е.В.Соболева (Соболев,

Лисойван, 1971) в кристаллах с содержанием азота 1000 at. ppm и выше голубая фотолюминесценция практически отсутствует.

В-дефекты представляют собой четыре атома азота, тетраэдрически сгруппированные вокруг вакансии (Соболев, Лисойван, 1971), которые регистрируются в спектрах люминесценции, поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях (Рисунок 1.1 в). В ИК-спектрах они проявляются системой взаимосвязанных линий 1010, 1100, 1330 и главным максимумом  $1175 \text{ см}^{-1}$  (Bursill, Glaisher, 1985). По данным Е.В. Соболева, В-дефекты определяют прочностные характеристики алмаза. Этим обусловлены очень высокая прочность и твердость австралийских алмазов, характеризующихся повышенной долей В-дефектов.

С-центры – одиночные замещающие углерод атомы азота, являются основной формой вхождения структурного азота в алмазы из метаморфических пород и алмазы, синтезированные в условиях высоких температур и статических давлений (Рисунок 1.1 а). Именно повышенные содержания С-центров служат причиной ярко-желтой и отчасти зеленой окраски кристаллов. В алмазах кимберлитового типа их максимальная концентрация обычно на 2-3 порядка ниже по сравнению с содержанием азота в А-форме. Максимальная концентрация азотных N-центров в метаморфогенных алмазах достигает 2850-3500 at. ppm (Соболев, Лисойван, 1971). С-центры парамагнитны, проявляются в спектрах поглощения в УФ- и видимой области; в ИК-спектрах представлены в виде системы линий 1345, 1290, 1130 (главный максимум),  $1100 \text{ см}^{-1}$ .

В природных алмазах кимберлитового типа широко распространены пластинчатые дефекты в плоскости куба, получившие название «плейтлетс» или В<sub>2</sub> (В')-центры (Рисунок 1.1 д, е). Линейные размеры этих образований составляют от 5 до 100 нм (Woods, 1986), более редки «гигантские» пластинки до 10 мкм. Плейтлетс характерны лишь для азотсодержащих алмазов и существенно влияют на оптические и другие характеристики алмаза. При оценке концентраций этих дефектов, представленных основным максимумом  $1358\text{-}1380 \text{ см}^{-1}$ , а также линиями  $1430$  и  $330 \text{ см}^{-1}$  первостепенную роль играет метод ИК-спектроскопии.

Анализ микротвердости кристаллов алмаза, подвергшихся деформации в природных условиях (Налетов и др., 1979), показал, что центры группы В увеличивают дисперсионную прочность природных алмазов по сравнению с исходным состоянием в 1,75 раза.

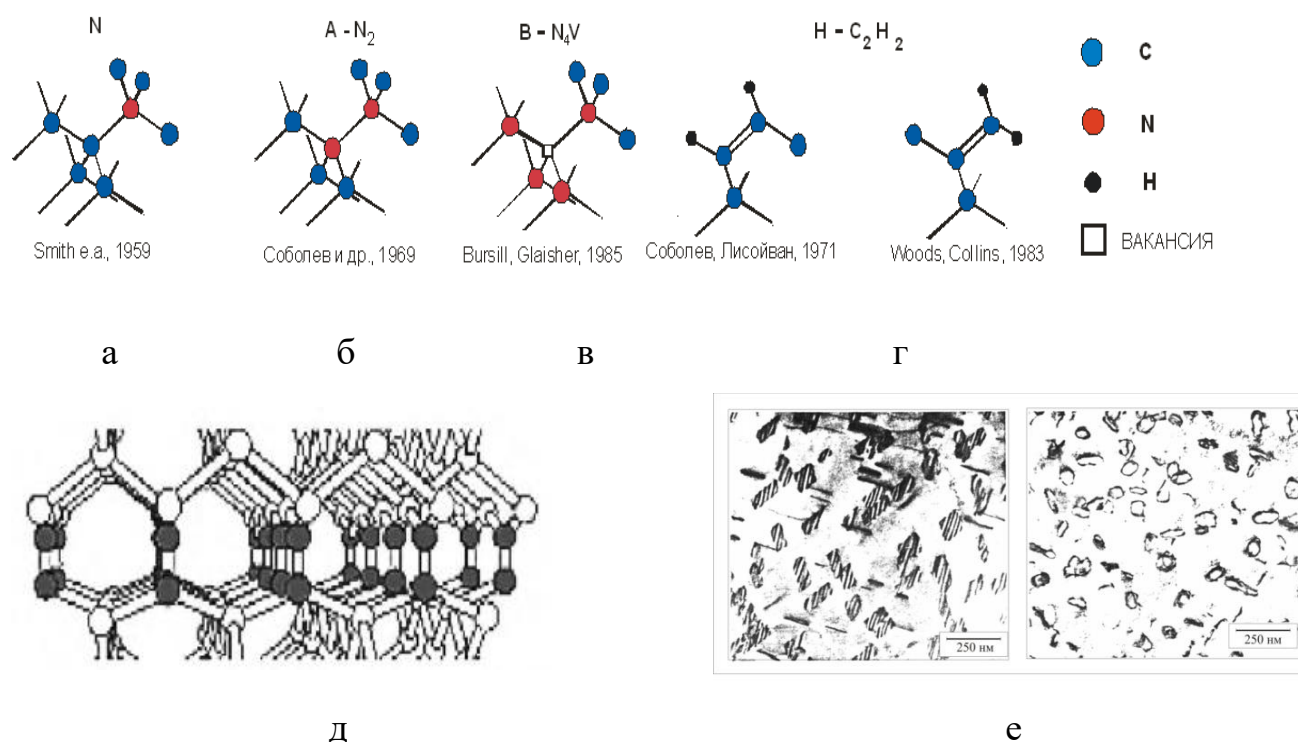


Рисунок 1.1 - Структурные модели основных дефектов в алмазе: а – С-центр; б – азот в А-форме; в – азот в В-форме; г – водородные центры; д – модель В-2 дефекта (серые кружки – смещенные атомы углерода) (Goss et.al., 2003); е – электронные микрофотографии плейтелетс и дислокационных петель в алмазах (Evans et.al., 1995)

Водородные центры проявляются в ИК-спектрах природных алмазов главным образом в виде узких линий  $3107\text{ см}^{-1}$  и  $1405\text{ см}^{-1}$ , обусловленных колебаниями С–Н-связей. В отличие от азотных центров, в которых азот изоморфно замещает углеродные атомы, водород химически связан с углеродом алмазной решетки. Предполагаемые структурные модели водородных центров следующие:  $\text{H}>\text{C}=\text{C}<\text{H}$  или  $>\text{C}=\text{C}<\text{NH}$  (Woods, Collins, 1983) (Рисунок 1.1 г). По оценкам Е.В. Соболева концентрация водородных центров достигает значений



100 ат. ppm (Соболев, Лисойван, 1971). Водородные центры фиксируются как в алмазах кимберлитового типа, так и метаморфогенных кристаллах. В целом концентрация водородных центров взаимосвязана с механизмом роста природных кристаллов алмаза (Блинова, 1987).

Примесь бора, замещающего углерод в решетке алмаза, придает кристаллам характерную голубую окраску и полупроводниковые свойства. Алмазы, содержащие бор, принадлежат к очень редкому в природе спектральному типу II b. Алмазы этого типа были встречены только в южноафриканской трубке Премьер.

#### **1.4. Факторы, влияющие на технологические свойства поверхности алмазов при флотационном обогащении**

Исследованиями, ранее проведенными в ИПКОН РАН и АК АЛРОСА, показана существенная роль влияния поверхностных минеральных образований на алмазах обогатительные процессы, основанные на физико-химических свойствах поверхности минералов (Чантурия и др., 2013; Двойченкова, Коваленко, Комарова, 2014).

Особенностью труднообогатимых кимберлитовых руд является их сильная подверженность вторичным процессам, что выражается в интенсивной серпентинизации и карбонатизации кимберлитов, а также в развитии ряда гидротермальных минералов (Верхотуров, Амелин, Коннова, 2009; Орлов, 1973). Такие руды характеризуются существенно сниженной флотируемостью алмазов. Пониженная флотируемость алмазов обусловлена нарушением прилипания к воздушному пузырьку образовавшимися на гранях алмаза минеральными, карбонатно-силикатными плёнками, что характерно для зон окисления кимберлитов, блоков развития кимберлитовых туфов и туфогенно-осадочных образований (Чантурия, Лунин, 1983; Чантурия и др., 1998).

Поверхностная энергия алмаза высокая, что способствует его высокой сорбционной активности к различным поверхностно-активным веществам (ПАВ).

При открытой добыче из руды алмазы подвержены многолетним воздействиям минерализованной воды, в которой присутствует целый набор наноразмерных и микроразмерных минеральных частиц, а также их растворов. Гидрофобные части дифильных молекул растворенных минералов, а также ультрамелкие минеральные частицы, также имеющие дифильную структуру, сорбируются на поверхность алмаза, а гидрофильные - обращены в водную среду. Это приводит к образованию на поверхности алмаза различных минеральных присыпок, которые препятствуют образованию необходимого флотационного комплекса при пенной сепарации и флотации в объеме камеры флотомашины (Верхотурова и др., 2014). Еще в 50-е годы В.А. Глембоцкий обнаружил, что в стеклянном сосуде в чистой воде алмаз через определенное время гидрофилизируется за счет образования на его поверхности кремниевой кислоты. Это объясняется тем, что вода, имеющая большое значение диэлектрической проницаемости (около 80), является практически универсальным растворителем. Таким образом, ультрамалая доля стеклянного сосуда растворяется в воде и затем сорбируется на гидрофобную поверхность алмаза.

При попадании алмазов в концентрированные водно-коллоидные системы на их поверхность адсорбируются сульфатные, хлоридные ионы, ионы и молекулы кремниевой кислоты, катионы кальция, магния, железа. На ней могут образовываться карбонаты и силикаты кальция, магния и железа, оказывающие существенное гидрофилизирующее действие. Экспериментально установлено, что контакт руды в течение суток с технологической водой снижает гидрофобность изначально флотируемых алмазов со 100 до 66,6% (Чантурия и др., 2013; Миненко и др., 2004).

Отрицательное воздействие на эффективность процессов липкостной и пенной сепарации оказывают тонкодисперсные и коллоидные образования шламов вмещающих руд в оборотных водных системах обогатительных фабрик, блокирующие активность липких поверхностей и воздушных пузырьков по отношению к алмазу (Чантурия и др., 1998, 2010, 2012).

В технологических процессах переработки алмазосодержащих руд на поверхности алмазов формируются полиминеральные пленки и функциональный покров, представленный молекулами соединений ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д.), природа которого зависит от условий его формирования и оказывает значительное влияние на модификацию физических и химических свойств поверхности алмаза (Кулакова, 2004; Алешин, Смехов, Крук, 1990; Чантурия и др., 2010). Высокая степень изменения основной массы труднообогатимых кимберлитов, связанная с содержанием вторичных минералов (до 80 – 90 %), приводит к снижению извлечения алмазов физико-химическими методами и в том числе пенной сепарацией до 70 – 80 %, тогда как из кимберлитов с низкой степенью метаморфизма и содержанием вторичных минералов менее 50 % извлечение алмазов составляет 80 – 90 % (Чантурия и др., 2013, 2015).

Систематизация минеральных образований на поверхности алмазных кристаллов, а также их последующая классификация необходимы для обоснования и выбора технологии восстановления гидрофобных свойств алмазов перед процессами липкостной и пенной сепарации труднообогатимых кимберлитовых руд с высокой степенью метаморфизма (Чантурия, Двойченкова, Ковальчук, 2016).

Состав гидрофобной поверхности алмазов характеризуется отдельными минеральными образованиями, представленными преимущественно магниевыми силикатами серпентинового типа; также кристалл покрыт слоем газов типа  $\text{CO}_2$  и радикалами  $\text{HCO}_3^-$  (Чантурия, Двойченкова, Ковальчук, 2016). Гидрофильная поверхность алмазных кристаллов имеет минеральные образования, характеризующиеся смешанными рельефными формами и концентрирующимися вблизи нарушений однородности алмазной поверхности, представленные пленками карбонатов и отдельными минеральными образованиями, выполненными преимущественно магниевыми силикатами тальковой группы (Рисунок 1.2). Площадь распространения минеральных образований на поверхности гидрофобных алмазов не превышает 25 %, тогда как на гидрофильных кристаллах это значение достигает 70 %. Толщина минеральных

образований на поверхности гидрофильных алмазов в 2 – 3 раза больше, чем на гидрофобных кристаллах и составляет более 150 нм.

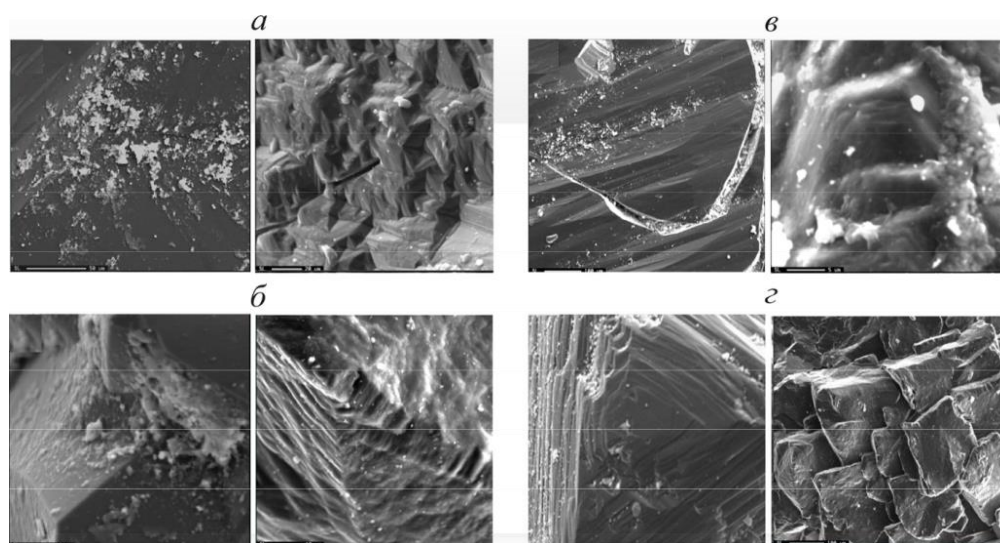


Рисунок 1.2 - Внешний вид рельефных минеральных образований на различных участках поверхности исследуемых алмазных кристаллов: а — на ровной поверхности алмаза; б — во впадинах; в — в трещинах и сколах; г — на ступенях роста кристалла и во впадинах (Чантурия, Двойченкова, Ковальчук, 2016)

Также в ИПКОН РАН (Чантурия, Двойченкова, Ковальчук, 2016) была проведена классификация поверхностных образований и выделены 4 типа:

I - наиболее распространенный тип характеризуется примазками породы на гидрофильной поверхности алмаза, представленной адгезионно активными глинистыми образованиями типа серпентина, которые обычно формируются в процессах рудоподготовки, но относительно легко могут разрушаться в последующих технологических циклах с участием реагентов-стабилизаторов. Данный тип образований характеризуется кальций-магний-силикатно-карбонатным составом, с линейными размерами до 16 мкм и высотой до 4 мкм. Присутствуют железо, титан и сера, характерны небольшие количества натрия и хлора, что свидетельствует об участии в строении исследуемого поверхностного

образования галита или хлорида кальция. Такая характеристика, как правило, соответствует элементному составу гидротермально измененных кимберлитов.

II – менее распространенный тип обусловлен примазками породы на гидрофобной поверхности алмаза, состоящей из различных минералов, обладающих повышенной гидрофобностью, типа талька. Имеет кальций-магний-силикатно-карбонатный состав и линейные размеры до  $120 \times 180$  мкм, а высоту от 0 до 20 мкм. Для образований данного типа характерно наличие разноструктурных объектов и множества микроглобул. В качестве примеси в составе присутствуют железо и сера. Второй тип диагностированных примесей практически не содержит натрия и хлор, что свидетельствует о неучастии в строении исследуемого поверхностного образования галита или хлорида кальция. Такая особенность соответствует элементному составу шламовых классов гидротермально измененных кимберлитов, характеризующихся большой массовой долей кремния и меньшей — кальция. Эти минеральные образования будут закрепляться на естественной или гидрофобизированной поверхности алмаза. Энергия их закрепления значительно меньше, чем при взаимодействии гидрофильных поверхностей, и такие примеси удаляются с поверхности алмаза практически во всех обогатительных процессах при замещении газовыми пузырьками или жиром. Однако наличие подобных образований затрудняет процессы пенной и липкостной сепарации из-за ослабления контакта воздушной или жировой фазы с минеральной поверхностью.

III – данный тип образований представляет собой механически прочный комплекс “алмаз – гипергенно измененная порода” за счет воздействия гипергенных факторов, определяемых в первую очередь глубиной залегания (при окислительном и карбонатном воздействии) или нахождением в зоне подземных водных потоков, насыщенных хлоридами и сульфидами щелочных и щелочноземельных минералов. Примазки имеют тальк-сметитовый состав, представляющей собой конгломерат относительно гидрофобных шламовых частиц с линейными размерами до  $100 \times 180$  мкм, а высоту от 0 до 20 мкм. В составе практически отсутствует сера, не обнаруживаются хлор и натрий.

VI — поверхностные образования в виде тонких пленок, образующихся при кристаллизации карбонатных, гидроксид карбонатных, сульфатных и других солей из пересыщенных водных сред, характерных для пульп основных подготовительных и обогатительных процессов. Состав шламовых частиц серпентин-карбонатный, с размерами до  $150 \times 180$  мкм, и высотой от 0 до 40 мкм. Несмотря на малую толщину пленки, такие минеральные образования существенно увеличивают гидрофильные свойства поверхности алмазов и снижают их способность извлекаться методами пенной и липкостной сепарации. Диагностируется в незначительных количествах калий, практически отсутствуют хлор и сера.

Следует отметить, что в основном именно минеральные образования третьего и четвертого типов характерны для поверхности гидрофильных алмазов, теряемых в процессах флотационного обогащения.

Также среди минеральных образований часто встречаются кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), реже гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Кальциевые минералы встречаются на поверхности исследуемых алмазных кристаллов в виде как отдельных компактных образований, так и равномерно распределенных пленок и микроглобул, где кальциевые минералы рассеяны совместно с силикатами.

### **1.5. Энергетические методы интенсификации процессов обогащения алмазосодержащих руд**

В последние годы в России и за рубежом проводятся многочисленные исследования по разработке нетрадиционных методов дезинтеграции тонкодисперсного минерального сырья с крупностью ценных компонентов от микро- до наноуровня и повышения контрастности технологических свойств минералов на основе использования энергетических воздействий (Чантурия, Бунин, Зубенко, 2006; Бунин, 2009). По результатам исследований, проведенных в последние 25-30 лет в России и за рубежом, доказано, что такие энергетические воздействия, как электрохимическая обработка, СВЧ-, электроимпульсная,

электрогидродинамическая, магнитно-импульсная обработка, воздействие потоком ускоренных электронов, сверхмощными гиперударными волнами и мощными наносекундными электромагнитными импульсами – могут быть использованы для интенсификации процессов переработки труднообогатимого минерального сырья, повышения эффективности (селективности) дезинтеграции тонкодисперсных минеральных комплексов цветных, благородных и редких металлов (Чантурия, Бунин, 2007; Бунин, 2009) и контрастности свойств минералов с близкими физико-химическими и технологическими (флотационными) свойствами (Рязанцева, 2009; Хабарова, 2011).

Нетрадиционные (немеханические) методы обработки минерального сырья характеризуются высокой эффективностью, сравнительно низкими энергетическими затратами, технологичностью, экологической безопасностью. Идея использования ионизирующих воздействий на минералы для изменения их флотуемости зародилась во второй половине XX века в работах чл.- корр. АН СССР И.Н. Плаксина и его сотрудников. Результаты экспериментальных исследований по облучению несulfидных минералов – кварца, полевого шпата, рутила, малахита, пирохлора и шеелита показали значительное увеличение их флотационного извлечения за счет образования радиационных дефектов.

Вопросам интенсификации процессов рудоподготовки и обогащения алмазов уделяется большое внимание (Чантурия и др., 2011; Каплин, 2010; Яковлев, Макалин, Иванов, 2009; Вайсберг, Зарогатский, Сафронов, 2003). Традиционные методы повышения извлечения алмазов направлены на совершенствование устройства дробилок, мельниц самоизмельчения, РЛ-сепараторов, подбор реагентного режима флотации и т.д. Нетрадиционные методы повышения контрастности свойств и раскрытия минеральных комплексов основаны на применении энергетических воздействий.

*Электроимпульсный способ* разрушения основан на формировании каналов пробоя в процессе электрических разрядов непосредственно внутри твердого тела, а не в окружающей его жидкости. Траектория канала проходит по областям расположения локальных электрических неоднородностей, в качестве

которых могут выступать зерна и кристаллы ценных минералов. Таким образом, канал пробоя проходит вблизи или по границе раздела «минерал – вмещающая порода», создавая предпосылки для их разделения.

В работе (Курец, Филатов, Юшков, 2013) проводились исследования по влиянию электроимпульсной (ЭИ) обработки на дезинтеграцию кимберлитов месторождения «Интернациональное». В результате экспериментальных исследований было установлено, что при электроимпульсном способе воздействия извлечение алмазов крупностью  $-4 +2$  мм увеличилось в два раза по сравнению с механическим воздействием (измельчением). Число поврежденных кристаллов алмазов составляло около 3%, а при механическом дроблении 33%. Анализ алмазов, извлеченных из породы при ЭИ измельчении, не выявил следов повреждения. В результате электроимпульсного воздействия вскрытие кристаллов и зерен происходит при крупности кусков руды в 2–3 раза большей, чем размеры включений, чего не удастся достичь при механических методах дробления.

Метод разрушения горных пород быстрым *СВЧ-нагревом* в общих чертах, аналогичен процессам выветривания, протекающим за тысячи лет. В зависимости от мощности и направленности воздействие СВЧ-облучение может приводить к разупрочнению и разрушению породы. Разрушение кимберлита в результате теплового воздействия СВЧ-энергии может происходить или за счет быстрого испарения содержащейся в порах горных пород воды, когда давление насыщенного пара внутри заполненных водой полостей превысит напряжения разрушения, или за счет линейного расширения твердых тел, когда возникающие механические напряжения превысят напряжения разрушения. В работе (Диденко и др., 2008) проводились исследования технологических параметров разрушения кимберлитов при СВЧ-обработке (СВЧ-генератор, выполненный на базе магнетрона М-105 с частотой 2450 МГц и мощностью до 600 Вт). Выполненные эксперименты показали, что эффективные процессы разрушения кимберлитов начинаются при СВЧ-нагреве до 150°C при скоростях изменения температур не менее 40 град/с. Кристаллы исследуемых алмазов не повреждались, поскольку



температура, при которой происходило разрушение, была в несколько раз меньше температуры, при которой начинается тепловое разрушение алмаза.

Разрушающее действие *гидродинамической кавитации* для интенсификации технологических процессов используется около 50 лет (Кнэпп и др., 1974; Дубровская, 2007; Батоева и др., 2011). Наиболее широкое применение получила вибрационная (ультразвуковая) кавитация для интенсификации процессов кристаллизации, очистки поверхностей, теплообмена, диффузии, экстракции, подавления накипеобразования и других процессов. Однако, как показали исследования, затраты энергии на получение полей кавитационных пузырьков в *ультразвуковых* излучателях на порядок выше, чем в гидродинамических кавитационных аппаратах (Верхотурова и др., 2014). Это связано с быстрым затуханием ультразвуковых колебаний в жидкостях и, особенно, в пузырьковых смесях и суспензиях, если излучающие поверхности вынесены из зоны обработки. Импульсная акустическая кавитация, возникающая в кавитаторах, представляет собой эффективное средство концентрации энергии низкой плотности в энергию высокой плотности, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков.

В работе (Верхотурова и др., 2014) обработка шлама в ультразвуковом кавитаторе проводилась для (1) разрушения конгломератов углеродных частиц с частицами кремнезема; (2) гидрофобизации гидрофилизированных зерен алмаза; (3) депрессии частиц кремнезема жидким стеклом (или другими депрессорами); (4) образования вследствие кавитации на гидрофобной поверхности частиц микро- и нанопузырьков, способствующих в дальнейшем образованию плавучих флотокомплексов путем коалесценции со свободными пузырьками и их увеличения за счет растворенного в воде газа.

Также применяется способ *механоактивации* алмазов в оттирочной машине. Оттирка производится с целью снятия окисных пленок металлов с поверхности кварцевых зерен. В процессе оттирки могут разрушаться зерна малой прочности. Опыт эксплуатации промышленных оттирочных машин показал их эффективность, что подтверждается качеством продуктов, получаемых в

эксперименте, по сравнению с качеством продуктов, получаемых в лабораторных условиях (Юсупов, 1982). Возможно, это связано не только с более интенсивной очисткой поверхности зерен, но и с избирательным дроблением сростков, выветренных минералов и минералов с низкой твердостью. Процесс избирательного дробления в оттирочных машинах неоднократно наблюдался при оттирке песков, например, в процессе оттирки песков Благодарненского месторождения содержание полевых шпатов в песках крупностью 0.1–0.8 мм снижался в 5.6 раза.

В 80-90-х годах прошлого века был разработан метод *электрохимической водоподготовки* (Чантурия, Лунин, 1983; Трофимова и др., 2000). Электрохимическая обработка минералов, проводимая в режимах электроокисления, электровосстановления, электроразложения, электрокоагуляции, электрофлотации и электрического разряда, позволяет целенаправленно регулировать физико-химические свойства минеральной поверхности, химическое состояние реагентов, а также ионный состав жидких сред, их газонасыщение тонкодисперсными электролитическими газами (Двойченкова и др., 2012).

Электрохимическая обработка протекает при относительно низких энергетических затратах (от 0,1 до 0,5 кВт·ч/м<sup>3</sup>) и позволяет целенаправленно изменять свойства воды, пульпы и флотационных реагентов путем регулирования величины плотности тока на электродах и времени обработки, что существенно упрощает регулирование данного процесса (Дюкарев и др., 2000).

Электрохимический метод обработки минерализованной воды перед подачей ее в мельницу самоизмельчения способствует активации процесса разрушения кимберлитовых пород, а также обеспечивает сохранность кристаллического материала и целенаправленное изменение свойств поверхности алмазов в момент их раскрытия для подготовки алмазосодержащего материала перед физико-химическими процессами обогащения. Также данный метод используется для повышения качественных и цветовых характеристик алмазных кристаллов путем очистки их поверхности электрохимически обработанными

водами, позволяющими без применения химических реагентов не только повысить качество обрабатываемой поверхности, но и сократить расход концентрированных кислот и щелочей на аналогичные операции в цехе окончательной доводки алмазных концентратов. Высокое насыщение продуктов электрохимической обработки мелкодисперсными электролизными газами позволяет им проникать по поверхностным трещинам в глубь кристалла, а высокая концентрация содержащихся в них определенных химических веществ, полученных электрохимическим путем и обладающих высокой химической активностью, делает возможным растворение мазутных и нефтяных вкраплений внутри трещин с последующим выделением на поверхности кристалла.

Механизм воздействия продуктов электролиза воды на процесс липкостной сепарации заключается в активации поверхности алмазов слабощелочными продуктами электролиза с  $\text{pH } 8,5\text{--}10,6$  и  $E_h = -300\text{--}500$  мВ за счет растворения поверхностных полиминеральных пленок, снижения толщины двойного электрического слоя и сохранения физико-химических свойств жирового покрытия. В работе (Миненко, 2004) предложен метод бездиафрагменной электрохимической водоподготовки в процессе липкостной сепарации, обеспечивающий получение оптимальных физико-химических характеристик оборотной воды, очистку и активацию поверхности алмазов, максимальную адгезионную способность жирового покрытия и, как следствие, повышение эффективности процесса липкостной сепарации.

Следует отметить приоритет фундаментальных исследований и разработок ИПКОН РАН, ИРЭ РАН и ЦНИГРИ по научному обоснованию эффективности применения *нетеплового воздействия мощными электромагнитными импульсами* в наносекундном диапазоне (МЭМИ) в процессах селективной дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд (Чантурия и др., 1999; Чантурия, Бунин, Ковалев, 2004; Бунин и др., 2001; Chanturiya et al., 2003; Чантурия, Бунин, 2007; Бунин, 2009).

В работах (Бунин и др., 2001; Чантурия и др., 2005; Чантурия, Бунин, Ковалев, 2007; Иванова, Бунин, Хабарова, 2008; Бунин, 2009; Рязанцева, 2009; Хабарова, 2011; Chanturiya et al., 2011) впервые показано, что одновременно с процессами дезинтеграции минеральных комплексов, вызывающих их разупрочнение, происходит изменение физических и физико-химических свойств минералов, в частности, химической активности, гидрофобности, электрофизических и электрохимических свойств. Эти изменения могут быть обусловлены процессами развития химических реакций в незавершенных каналах пробоя и структурных фазовых превращений в вершинах распространяющихся микротрещин, приводящих к микро- и нанообразованиям на поверхности (Чантурия и др., 2001).

Установлено, что воздействие МЭМИ на сухие и увлажненные минеральные частицы модифицирует их поверхность, изменяя структуру, физико-химические свойства, в частности, химическую активность и гидрофобность, а также ионный состав водной фазы минеральной суспензии. Наносекундная импульсная обработка интенсифицирует окислительно-восстановительные процессы, протекающие на поверхности сульфидных минералов под воздействием озона и приводящие к изменению валентного состояния серы и послойному удалению продуктов окисления с поверхности.

Воздействие МЭМИ на упорные руды и промпродукты, содержащие тонкодисперсные частицы благородных металлов, позволяет получить стабильный прирост извлечения благородных металлов на 10–30% при уменьшении энергозатрат и снижении себестоимости готовой продукции. Эффективность обработки материала МЭМИ обеспечивается за счет применения генераторов наносекундных импульсов с накоплением (компрессией) энергии в емкостном (индуктивном) накопителе. Селективная дезинтеграция минеральных комплексов и вскрытие частиц благородных металлов достигается за счет развития в межэлектродном промежутке в течение малого промежутка времени разрядов стримерного типа при соответствующем подборе амплитуды, длительности и формы импульсов (Бунин, 2009).

Применительно к труднообогатимым сульфидным рудам (золотосодержащие пирит-арсенопиритовые, сульфидные медно-никелевые, медно-цинковые и свинцово-цинковые руды), а также лежалым и текущим хвостам их переработки доказана перспективность использования МЭМИ в качестве операции предварительного энергетического воздействия, как операции подготовки минерального сырья к последующему измельчению и флотации (Чантурия и др., 2005).

Это открывает большие перспективы для практического использования новой высокоимпульсной технологии при обогащении различных видов минерального сырья, в том числе и труднообогатимых алмазосодержащих руд.

## 1.6. Основные выводы, цель и задачи исследований

В результате анализа современных проблем переработки и обогащения труднообогатимого алмазосодержащего минерального сырья, вещественного (минерального) состава кимберлитовых пород, кристаллохимических и технологических свойств породообразующих минералов кимберлита и кристаллов алмаза и тенденций развития современных физико-химических и энергетических методов обработки геоматериалов для повышения эффективности селективной дезинтеграции минеральных комплексов и направленной модификации состава, структуры и свойств минералов можно сделать следующие выводы:

1. Особенностью обогащения алмазосодержащих руд в России, при суровых погодных условиях, является применение процесса мокрого самоизмельчения кимберлитов для обеспечения разупрочнения и дезинтеграции кимберлитовой породы; повреждаемость кристаллов алмазов в этом процессе достигает 25-75%. Также на отечественных предприятиях широко распространено применение флотации для обогащения мелких классов алмазов. Таким образом, совершенствование технологии извлечения алмазов в России должно быть направлено на интенсификацию процессов дезинтеграции минеральных комплексов (сростков) и повышение селективности разделения минералов за счет использования физико-химических, электрохимических и физических методов энергетических воздействий на геоматериалы.

2. Основными породообразующими минералами кимберлита являются оливин, серпентин и кальцит, соотношение содержания которых для кимберлитов различных месторождений существенно варьируется. Для вскрытия механизма структурных фазовых превращений, происходящих в кимберлитовой породе в результате энергетических воздействий, в первую очередь необходимо рассмотреть изменение кристаллохимических и технологических свойств основных породообразующих минералов. Изучение типоморфизма минералов

породы будет способствовать определению рациональной схемы обогащения кимберлитов.

3. Структурные дефекты и примеси непосредственным образом влияют на качественные (цвет, прозрачность) и технологические (люминесцентные, прочностные свойства) характеристики кристаллов алмаза. Поэтому, при выборе и оптимизации схемы обогащения алмазосодержащих кимберлитов необходимо учитывать типоморфизм алмазов конкретного месторождения.

4. При использовании физико-химических методов обогащения и извлечения алмазов основной причиной потерь ценных кристаллов является наличие гидрофильных минеральных образований на их поверхности. Данные образования имеют различную морфологию и состав и образуются как непосредственно в рудном теле под воздействием вторичных процессов, так и в результате контакта алмазов с минерализованными водами непосредственно в ходе обогатительных операций. Для удаления вторичных минеральных пленок с поверхности алмазов в ИПКОН РАН разработан метод энергетических (электрохимических) воздействий, продемонстрировавший свою эффективность в технологических процессах переработки труднообогатимых кимберлитов.

5. Для интенсификации процессов дезинтеграции минеральных комплексов, деструкции поверхностных минеральных фаз, разделения минералов с близкими физико-химическими свойствами в настоящее время разработаны и применяются методы энергетических воздействий различных видов на геоматериалы (минералы, горные породы и руды). В пионерных исследованиях ИПКОН РАН, ИРЭ РАН и ЦНИГРИ показано, что применение высокоэффективного, энергосберегающего и экологически безопасного метода *нетеплового* воздействия на руды и продукты обогащения мощными наносекундными электромагнитными импульсами (МЭМИ), позволило существенно повысить селективность дезинтеграции руд и вызвать контрастное изменение на микро- и наноструктурном уровне химического и фазового состава поверхности полупроводниковых сульфидных минералов с близкими физико-химическими свойствами (пирита-арсенопирита, пирротина-пентландита,

халькопирита и сфалерита), электрофизических, электрохимических, сорбционных и флотационных свойств сульфидов.

Вместе с тем в настоящее время отсутствует экспериментальное обоснование механизма импульсных энергетических воздействий (МЭМИ) на физико-химические, структурные и технологические свойства природных *минералов-диэлектриков*, а именно, – порообразующих минералов кимберлитов и алмазов.

В последующих главах данной диссертационной работы доказываемся эффективность, преимущества и перспективы применения метода обработки порообразующих минералов кимберлита (оливина, серпентина и кальцита) и кристаллов алмаза высоковольтными наносекундными импульсами. С применением современных прецизионных физико-химических методов выполнен комплекс экспериментальных исследований по вскрытию механизма направленного изменения структурно-химических, механических, электрических и технологических свойств минералов при нетепловом воздействии МЭМИ для повышения сохранности и эффективности извлечения алмазов в процессах переработки и обогащения алмазосодержащих кимберлитов.

На основе обобщения и анализа результатов определены **цели и задачи** диссертационной работы.

**Целью** данной работы является установление основных закономерностей изменения структурно-химических, механических, электрических, физико-химических и технологических свойств алмазов и порообразующих минералов кимберлитов в условиях воздействия мощных (высоковольтных) наносекундных электромагнитных импульсов и обоснование рациональных параметров электромагнитной импульсной обработки геоматериалов для повышения сохранности алмазов и эффективности процессов извлечения ценных кристаллов из руд.

### **Основные задачи исследований**

Изучение закономерностей изменения структурно-химических свойств поверхности, состава структурных дефектов, механических, электрических,



физико-химических и технологических (флотационных) свойств алмазов и породообразующих минералов кимберлита (оливина, серпентина и кальцита) в зависимости от параметров электромагнитного импульсного излучения, в том числе:

1) вскрытие и изучение основных механизмов структурно-химических преобразований поверхности алмазов и породообразующих минералов в условиях нетеплового воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения с учетом влияния параметров электроимпульсной обработки;

2) исследование влияния МЭМИ на содержание структурных дефектов и механические свойства (микротвердость) природных минералов-диэлектриков;

3) изучение изменений электрических, физико-химических (гидрофобно-гидрофильное состояние, смачиваемость) и технологических (флотационных) свойств кристаллов алмазов и породообразующих минералов в результате предварительной электромагнитной импульсной обработки;

4) установление и обоснование рационального режима нетеплового воздействия МЭМИ на минералы кимберлита для достижения максимального раскрытия и обеспечения сохранности кристаллов алмазов в процессе измельчения кимберлитовых руд, направленного (контрастного) изменения структурно-химических и технологических свойств природных минералов-диэлектриков для повышения эффективности технологического процесса извлечения алмазов из руд.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Характеристика материалов исследований

Исследования изменения физико-химических свойств поверхности и микротвердости породообразующих минералов кимберлитов (кальцита, серпентина и оливина) 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 оливина и серпентина (Таблица 2.1) использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (прибор Varian Vista CCD Simultaneous ICP-AES). Химический состав и содержание примесей в пробе кальцита определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (Таблица 2.2)

Таблица 2.1 - 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

Таблица 2.2 - Химический состав и содержание примесей в (мас.%) в пробе кальцита

Ca	F	Si	Fe	Al	Mg	Sr	Ba
40,68	0,85	0,11	0,1	0,05	0,03	0,01	0,02

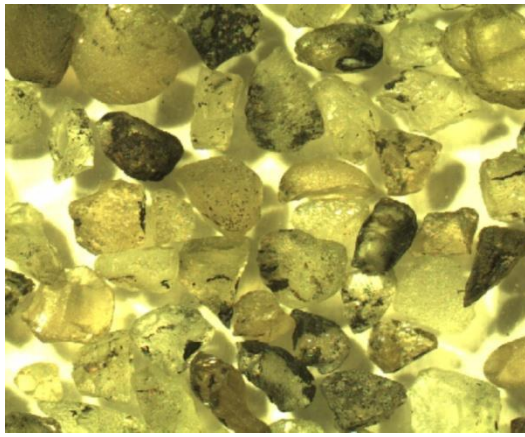
Методами оптической (ОМ) и лазерной сканирующей конфокальной (ЛСКМ) микроскопии показано, что проба оливина (Mg,Fe)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) представлена зернами, состоящими преимущественно из зерен форстерита размером от 0,5 до 3 мм с небольшой примесью магнетита (Рисунок 2.1, а); Зерна оливина характеризовались различной степенью окатанности, причем хорошо окатанные зерна составляли около 40% от объема пробы и имели размеры от 2 до 3 мм.

Средне окатанные зерна размером 1-2 мм и мелкие (до 1 мм) осколки оливина составляли соответственно около 35% и около 25% от объема пробы соответственно. Цвет оливина варьирует от коричневато-зеленого и желто-зеленого до слегка зеленоватого, почти бесцветного; все зерна прозрачны. Некоторые средне окатанные зерна (менее 5%) покрыты "рубашкой", состоящей из магнетита. Магнетит образует как покрытия на поверхности зерен оливина, так и небольшие (менее 1 мм) зерна неправильной формы. Минерал имеет черный цвет, металлический блеск, непрозрачен, с сильными магнитными свойствами.

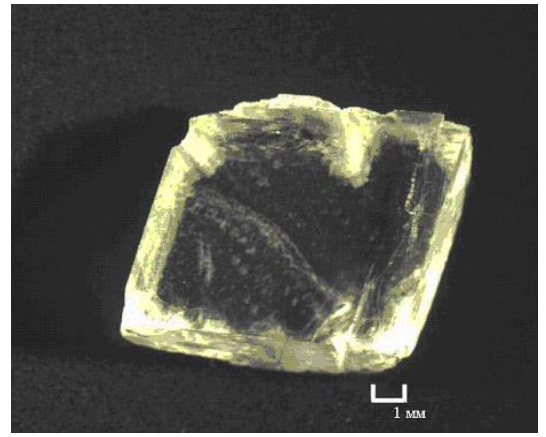
Образцы кальцита  $\text{CaCO}_3$  представлены выколками по спайности (размером до  $1 \times 1$  см) кристалла кальцита (исландский шпат). Минерал бесцветный, прозрачный, имеет стеклянный блеск и ступенчатый излом (Рисунок 2.1, б).

Серпентин ( $\text{X}_{(2-3)}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , где  $\text{X} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Zn}, \text{Mn}$ ) представлен плотным агрегатом, состоящим из скрытокристаллической массы. Образец обладает темно-зеленым цветом, жирным блеском и твердостью по шкале Мооса 2,5-4. Также на поверхности аншлифов наблюдались микровключения сульфидов (миллерита,  $\text{NiS}$ ) и оксидов (хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ; магнезиохромита  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) размером менее 0,01 мм (Рисунок 2.1, в).

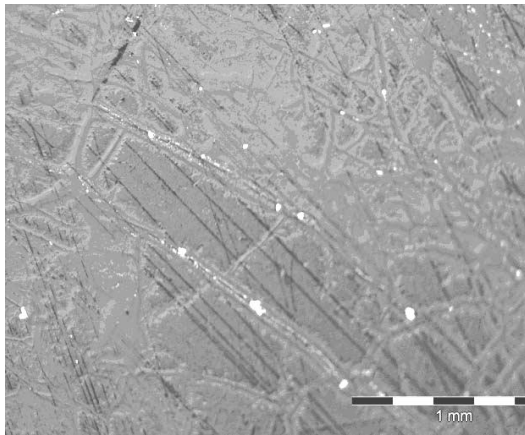
Образцы кимберлитовой породы (плотных порфировых кимберлитов серого и зеленоватого-серого цвета) представлены плоскополированными пластинами (аншлифы) размером  $1 \times 1 \times 0,45$  см. Методом оптической микроскопии было показано, что во вкраплениях существенно преобладает в различной степени серпентизированный оливин (от сильно измененного до полностью замещенного серпентином). Также встречаются редкие зерна пироксенов размером 0,5-0,7 мм, ильменита размером до 0,6 мм с преобладанием 0,2-0,3 мм и шпинелидов (0,1 мм). Кальцит выполняет пустоты и трещины в породе, образуя гнезда неправильной формы размерами до 2 мм (Рисунок 2.1, г).



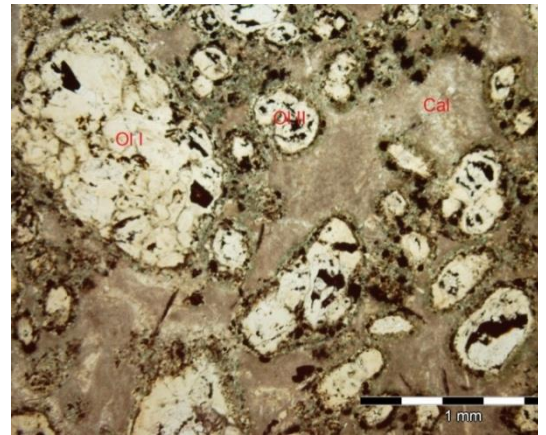
а



б



в



г

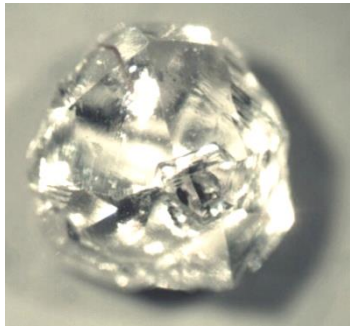
Рисунок 2.1 - ОМ-изображения зерен оливина с примесью магнетита (темное) (а), кальцита (б), поверхности аншлифа серпентина (в) и кимберлитовой породы (г).

Исследования структурно-химических и технологических свойств алмазов проводили на кристаллах природных технических алмазов класса крупности  $-2...+1$  мм из триасовых россыпей участка Булкур Нижне-Ленского района (северо-восточная часть Сибирской платформы, коллекция Ю.М.Сибирцева, ФГУНПП, «Аэрогеология») (Анашкина, 2015). Для изучения влияния МЭМИ на химический состав поверхности и электрокинетический потенциал алмазных кристаллов использовали синтетические алмазы марки АС-120 с размером частиц  $-50...+40$  мкм. Предельная концентрация элементов в синтетических алмазах: Mn – 0,2-2,33, Ni – 0,09-1,69, Fe –  $(5...54) \times 10^{-3}$ , Cr –  $(0,9...4,9) \times 10^{-3}$ , Na –  $(0,9...1,9) \times 10^{-3}$ , Co-

$(0,6...45) \times 10^{-5}$ , La –  $(2...3,7) \times 10^{-5}$  % (Алешин и др., 1990).

Кристалломорфологический анализ природных технических алмазов (Приложение А) проведенный методом оптической микроскопии (цифровой оптический стереомикроскоп по схеме Грену Olympus SZ61), показал доминирование типичных округлых разновидностей (50%) преимущественно скрытослоистых и со сноповидной штриховкой, реже с шагренью и полосами пластической деформации, с преобладанием кристаллов I, V и VII разновидностей по минералогической классификации Ю.Л.Орлова (Орлов, 1973) – 60, 20 и 15% соответственно. Алмазы разновидности I представлены главным образом округлыми додекаэдроидами (Рисунок 2.2, а) и октаэдрами (Рисунок 2.2, б), составляющими более половины всех кристаллов. На долю ламинарных кристаллов ряда октаэдр–ромбододекаэдр (Рисунок 2.2, в) и переходной между ними формы (Рисунок 2.2, г) приходится около 35%. Характерная особенность коллекции – большое число повреждённых и расколотых кристаллов (~75%) (Рисунок 2.2, д). Выявлено высокое содержание кристаллов с признаками природного травления (~45%), среди которых широко распространены шрамы и каверны; на единичных индивидах наблюдались следы коррозии и матировка поверхности.

Число алмазов с двойниками и сростками составляло около 40%, причем большинство из них относятся к V–VII разновидностям. Микровключения в виде графита и сульфидов выявлены примерно в одной трети от всех алмазов коллекции. Окрашенные алмазы составляли порядка 70% от общего количества кристаллов. В основном они имели серую окраску из-за многочисленных включений графита (Рисунок 2.2, в, г). В то же время около 20% коллекции представлено кристаллами с коричневой окраской, обусловленной пластическими деформациями. Для многих образцов также характерна неравномерная бурая окраска, связанная с окислами железа, часто развивающимися по трещинам и другим углублениям на поверхности кристаллов.



а



б



в



г



д

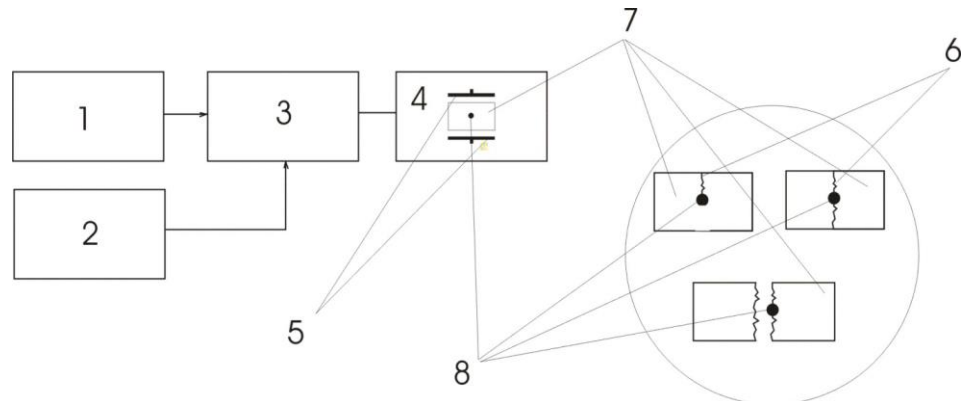
Рисунок 2.2 - Морфология кристаллов алмаза верхнетриасовых россыпей Нижне-Ленского района: додекаэдр (а), октаэдр (б), переходная форма октаэдр-додекаэдр (в), переходная форма октаэдр-псевдоромбододекаэдр (г), форма неясна (д)

Среди алмазов коллекции доля люминесцирующих алмазов мала и составляла порядка 15% от числа кристаллов. Основной цвет люминесценции – сине-голубой. Отсутствие фотолюминесценции у большинства исследуемых кристаллов, обусловлено особенностями состава примесей в алмазах: повышенным содержанием структурно связанного азота в А-форме, приводящим к «тушению» фотолюминесценции, а также наличием включений графита, оксидов железа и минеральных плёнок на поверхности алмазов (Анашкина, 2015).

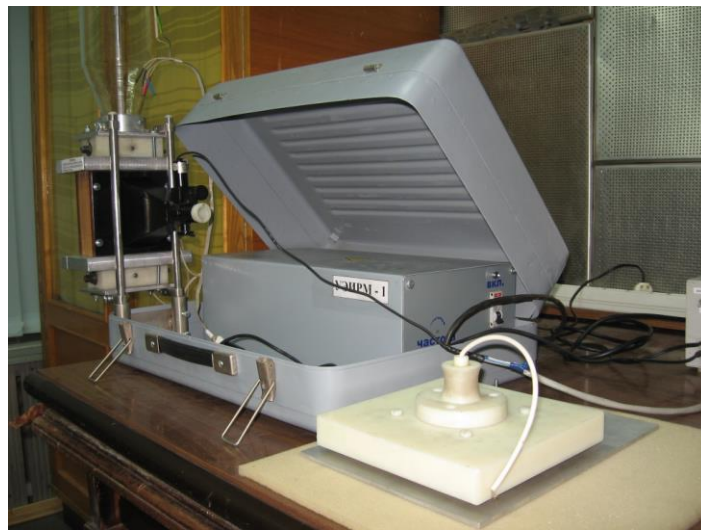


## 2.2. Электрофизические параметры МЭМИ и условия электроимпульсной обработки минералов

*Принцип действия модульной установки* для обработки минерального сырья МЭМИ представлен структурной схемой (Бунин, 2009), изображенной на рисунке 2.3.



.а



.б

Рисунок 2.3 – Принцип работы (а) и внешний вид (б) лабораторной установки для электромагнитной импульсной обработки геоматериалов УЭИРМ – 1 (ИПКОН РАН, Москва; ООО НПП ФОН, Рязань)

Преобразователь напряжения (1) (рисунок 2.3а) преобразует напряжение сети переменного тока 220 В (50 Гц) в постоянное напряжение, которое производит зарядку ёмкостного накопителя энергии формирователя импульсов

наносекундной длительности (3). Генератор импульсов управления (2) вырабатывает импульсы управления для формирователя импульсов наносекундной длительности (3) с определенной, заданной генератором (2), частотой следования. Формирователь импульсов (3) создаёт высоковольтные импульсы (*видеоимпульсы*) наносекундной длительности на электродах плоского воздушного конденсатора (4 → 5), в межэлектродное пространство которого помещается геоматериал (6 – 8) в сухом или увлажненном состоянии, предварительно измельченный до заданной крупности. При достижении критической напряженности электрического поля, достаточной для пробоя геоматериала, возникают каналы электрического пробоя в минеральных частицах, что приводит к частичному или полному разрушению минерального комплекса в местах локализации дефектов кристаллической решетки, таких как вкрапленные частицы микро- и наноразмерных вторичных фаз, границы сростков минералов с различными тепло- и электрофизическими свойствами и другие дефекты.

Время воздействия электромагнитного (электрического) поля на минеральные частицы ограничено длительностью высоковольтного импульса ( $\tau_{imp}$ ), приложенного к электродам конденсатора;  $\tau_{imp}$  определяется таким образом, чтобы *лавинный* электрический разряд не успевал возникнуть в воздушной среде между частицами. Если разряд поддерживается и дальше, выделяющееся тепло начинает перераспределяться по объему вещества, что может привести к отрицательным эффектам – перегреву, спеканию частиц, оплавлению поверхности частиц, закрытию образовавшихся микроповреждений, разрушению новообразований и удалению их с поверхности минералов, карбонизации (в случае алмазов – графитизации) поверхности минералов.

При использовании импульсов с коротким ( $\sim 10^{-9}$  с) фронтом  $\tau_{fr}$  и амплитудой напряженности электрического поля  $E_A$ , существенно превосходящей электрическую прочность геоматериалов в статическом поле ( $E_A$  порядка  $10^6 - 10^7$  В×м<sup>-1</sup>) электрический пробой по газовым (воздушным) промежуткам между минеральными частицами не успевает развиваться из-за



значительного времени  $\tau_{air\_ioniz}$ , необходимого для ионизации газа, и основным каналом протекания тока станет менее инерционный пробой твердого диэлектрика или полупроводника.

Для образования достаточного количества каналов потребуется воздействие большого числа импульсов ( $N_{imp}$ ). При повторяющемся воздействии частичных разрядов в твердых диэлектриках вследствие развития *диссипативных* процессов образуются области нарушения сплошности (повреждаемости) разрушаемого от импульса к импульсу материала. Число локальных пробоев, образующихся в частицах руды, зависит от параметров высоковольтных импульсов, их амплитуды, скорости нарастания напряжения, длительности фронта импульса, длительности и энергии импульса, а также частоты повторения и общего числа импульсов, воздействующих на материал, поступающий в межэлектродную область (в воздушный конденсатор 5).

На рисунке 2.3б представлен общий вид лабораторной установки УОМЭП-1 (ИПКОН РАН, Москва; ООО НПП ФОН, Рязань), на которой проводили обработку минеральных образцов в виде навесок, минеральных аншлифов и отдельных кристаллов высоковольтными наносекундными импульсами. Генератор высоковольтных импульсов, предназначенный для выработки высоковольтных наносекундных импульсов, конструктивно выполнен в виде отдельного блока, закрепленного на корпусе установки, и расположен в непосредственной близости к блоку электродов, с которым он соединяется высоковольтным кабелем с контактом. Сверху и с боковых поверхностей генератор заключен в сплошной металлический экран. Генератор вырабатывает импульсы, амплитудой не менее 25 кВ, длительностью до 50 нс с фронтом менее 5 нс и частотой повторения 100÷300 Гц.

Для обработки сухих минеральных продуктов или увлажненных до заданной величины, установка укомплектована выносной электродной системой настольного типа (рисунок 2.3). Выносной блок электродной системы состоит из металлического основания, на котором жестко закреплена рамка, выполненная из электроизоляционного материала. Основание и рамка образуют полость размером

100x100x6мм. В данную полость помещается минеральный продукт до ее полного заполнения. Сверху располагается второй электрод, помещенный в изолирующий кожух. К электроду подсоединен высоковольтный кабель с контактом, с помощью которого он соединяется с генератором импульсного напряжения. Конструкция рамки на основании и конструкция кожуха второго электрода выполнена таким образом, что обеспечивает расстояние между ними 6мм с небольшим, порядка 0,5 мм зазором.

Электрическая емкость плоского конденсатора (5 на рисунке 2.3а) электродной системы, состоящего из двух параллельных металлических пластин (электродов) площадью  $S$  каждая, расположенных на расстоянии  $d = 5 \times 10^{-3}$  м от друга, так что  $d \ll S$  (в системе СИ) выражается как

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 S / d, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды, заполняющая пространство между электродами (в вакууме 1),  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная численно равная  $8,854 \times 10^{-12}$  Ф/м. В результате определения емкости конденсатора электродной системы лабораторной установки (оценка  $C$  по скорости разрядки конденсатора, ООО НПП "ФОН") получено значение  $C \cong 120$  пФ или  $1,2 \times 10^{-10}$  Ф.

Электрическая энергия, накапливаемая конденсатором, определяется как

$$W = CU^2 / 2, \quad (2)$$

где  $U$  – напряжение (разность потенциалов), до которого заряжен конденсатор  $\sim 25$  кВ ( $2,5 \times 10^4$  В). Тогда энергия разряда в одном импульсе составляла величину  $\leq 0,05$  Дж.

Энергозатраты при воздействии серией ( $n$ ) наносекундных импульсов, следующих с частотой повторения, можно оценить следующим образом:

$$W_{сер} = W_{имп}^1 [Дж] \cdot f [Гц] \cdot t [с] \cdot n, \quad (3)$$

где  $f$  – частота следования импульсов,  $t$  – продолжительность одной электроимпульсной обработки (серии),  $n$  – число серий. При  $f = 100$  Гц,  $t = 60$  с,  $n = 1$  энергозатраты ( $W_{сер}$ ) составили:  $W_{сер} = 5 \times 10^{-2} \cdot 100 \cdot 60 \cdot 1 = 300$  Дж.

Затраты электроэнергии  $W_T$  в перерасчете на весовое количество ( $Q$ ) минерального сырья (на 1 т) и на массу образца в виде минеральных частиц (навеска  $q = 50$  г), полностью заполняющих межэлектродное рабочее пространство:

$$W_T = W_{сер} [Дж] \cdot Q[г] / q[г], \quad [Дж], \quad (4)$$

$W_T = 300 \cdot 10^6 / 50 = 6 \times 10^6$  Дж. Так как  $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3,6 \cdot 10^6$  Дж, удельные затраты электроэнергии в расчете на обработку 1 т минерального сырья в лабораторных условиях составили  $W_{уд} \approx 1,7 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ .

Обработку измельченных мономинеральных проб породообразующих минералов кимберлитов и синтетических алмазов в виде навесок 1 г высоковольтными наносекундными *видеоимпульсами* проводили в увлажненном виде (с применением дистиллированной воды Т:Ж = 1:0,3) на воздухе при стандартных условиях и отсутствии омического контакта частиц синтетических алмазов и с источником высокого напряжения, что делало возможным развитие импульсного наносекундного диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления (Райзер, 2009). При электроимпульсной обработке отдельных кристаллов технических алмазов и аншлифов породообразующих минералов кимберлитов допускался контакт кристалла с заземленным электродом генератора импульсов, что, по всей видимости, в ряде случаев приводило к развитию искрового разряда (Райзер, 2009) между поверхностью кристаллов и активным электродом (анодом) генератора импульсов.

### **2.3. Методы анализа химического (фазового) состава, структурно-химических, электрофизических и механических свойств минералов**

*Оптическая микроскопия.* Для минералогического анализа кимберлитовой породы изготавливали прозрачно-полированные шлифы, которые изучали методом анализа изображений с использованием приборно-аналитического комплекса «Olympus – Analysis», состоящего из микроскопа «Olympus», цифровой фотокамеры «DP-12» и программного обеспечения «DP-SOFT, Analysis». Для описания мономинеральных проб породообразующих минералов кимберлита и кристалломорфологического анализа природных технических алмазов использовался цифровой оптический стереомикроскоп по схеме Грену Olympus SZ61.

*Аналитическая электронная микроскопия (РЭМ – РСМА) и атомно-силовая микроскопия (АСМ).* Исследования морфологических и кристаллохимических свойств минералов проводили в Аналитическом центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр ИПКОН РАН.

Изменения морфологических и структурно-химических свойств поверхности кристаллов алмазов и породообразующих минералов кимберлитов, вызванные электромагнитной импульсной обработкой, исследовали методами аналитической электронной микроскопии – растровой электронной микроскопии (РЭМ, микроскопы LEO 1420VP и низковакуумный микроскоп JEOL JSM-6610LV) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА, энергодисперсионный анализатор INCA Energy 350).

Принцип действия растрового электронного микроскопа основан на синхронизации развертки в электронно-лучевой трубке (мониторе) с разверткой первичного пучка электронов, сканирующих поверхность образца. При этом развертка монитора может модулироваться сигналом с любого из детекторов, установленных в РЭМ. Качественный элементный анализ состава поверхности образцов проводили методом РСМА с использованием установленного на

электронном микроскопе LEO 1420VP рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350 (Рид, 2008).

Особенности морфологии поверхности алмазов на микро- и наномасштабном уровне изучали методом *атомно-силовой микроскопии* (АСМ, модульный сканирующий зондовый микроскоп Ntegra Prima, NT-MDT, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздухе при стандартных условиях. При сканировании образцов использовали зонды (кантилеверы) средней жёсткости (NSG10) с золотым отражающим покрытием, резонансной частотой  $\sim 240$  кГц и константой жесткости  $\sim 11,8$  Н/м, радиус закругления иглы 10 нм. Для получения дополнительной информации в ряде случаев одновременно с АСМ-изображениями топографии поверхности образцов фиксировались изображения её фазового контраста, обусловленного изменением фазы колебаний кантилевера при контакте иглы с различными по механическим свойствам участками поверхности. Шаг сканирования определялся выбором линейных размеров области сканирования и числом шагов 256x256. На каждом образце выделялись несколько характерных участков (обычно 2–3), на которых выполняли серию последовательных сканирований с уменьшением масштаба области сканирования (размера скана) от 10–20 до 1–2 мкм.

#### *Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИКФС).*

Изменение структурно-химического состояния оливина, серпентина и кальцита в результате обработки МЭМИ оценивалось по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения на спектрометре IRAffinity-1 с приставкой диффузного отражения DRS-8000, Shimadzu). Кристаллы алмаза до и после импульсного воздействия исследовалось с помощью ИК-Фурье спектроскопии на приборе марки Nicolet 380 с микроосветительной приставкой фирмы Karl Zeiss в диапазоне  $400 - 4000$  см<sup>-1</sup> и микроскопом Centaurus компании THERMO Scientific в диапазоне  $650 - 4000$  см<sup>-1</sup>. Содержание (концентрацию) структурных дефектов оценивалось по ИК-спектрам согласно методике (Хачатрян, 2003). В представленной методике расчета концентрации азота, связанного с основными дефектами в микрокристаллах алмаза, использована компьютерная технологии

обработки ИК спектров, что позволяет оперативно получить более точные результаты.

Количественная связь между интенсивностью  $I$  прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения  $I_0$  и величинами, характеризующими поглощающее вещество, выражается законом Бугера — Ламберта — Бера. ИК-спектр поглощения представляет собой зависимость интенсивности поглощения от частоты  $\nu$  или длины волны ( $\lambda$ ). Интенсивность поглощения обычно характеризуют величинами коэффициента поглощения или оптической плотности ( $D$ ):

$$D = \ln[I_0 / I_{(\nu)}] = k \times C \times L, \quad (5)$$

где  $k$  — коэффициент поглощения,  $C$  — концентрация поглощающего вещества,  $L$  — толщина поглощающего слоя вещества. Поскольку оптическая плотность ( $D$ ) пропорциональна концентрации вещества, она обычно применяется для количественного анализа по спектрам поглощения (Накамото К. 1966).

Основные характеристики спектра ИК-поглощения: число полос поглощения в спектре, их положение, определяемое частотой  $\nu$  (или длиной волны ( $\lambda$ )), ширина и форма полос, величина поглощения — определяются природой (структурой и химическим составом) поглощающего вещества, а также зависят от агрегатного состояния вещества, температуры, давления и др. Изучение колебательных спектров методом ИК-спектроскопии позволяет определять структуру молекул, их химический состав и другие параметры химических соединений. Поэтому, ИК-спектроскопия широко используется для качественного и количественного анализа минералов и их смесей. Изменения параметров ИК-спектров (смещение полос поглощения, изменение их интенсивности, ширины, конфигурации позволяют судить об изменениях состава и структурного состояния минералов.

Применительно к изучению алмаза ИК-спектроскопия является одним из наиболее информативных неразрушающих методов, позволяющим количественно оценивать концентрацию дефектов кристаллической структуры. Интенсивности

полос собственного поглощения алмазов в ИК-области представлены в таблице 2.3.

При исследованиях кристаллов алмаза различных размера и формы необходимо измерять толщину образцов, что при отсутствии в кристалле пары плоскопараллельных граней связано с определенными трудностями. Это служит одной из причин погрешностей (до 25 %) в измерении коэффициентов поглощения характеристических линий в ИК-спектрах алмаза.

Таблица 2.3 - Интенсивности полос поглощения алмазов в ИК-области (Бокий и др.1986)

Волновые числа, см <sup>-1</sup>	3580	2560	2430	2170	2030	1980
Коэффициенты поглощения $\mu$ , см <sup>-1</sup>	1,7±0,3	4,6±0,3	4,6±0,3	12,8±0,3	12,8±0,3	12,8±0,3

Для определения концентраций азота в алмазе использовали расчетные коэффициенты поглощения на характеристических частотах 1282 см<sup>-1</sup>, ( $\mu_A$ , индивидуальная А-система), и 1175 см<sup>-1</sup> ( $\mu_B$ , индивидуальная В-система) по уравнениям (формулы 6, 7):

для А-системы:

$$\mu_A = 1,2 \cdot \mu_{1282} - 0,49 \cdot \mu_{1175} \quad (6)$$

для В-системы:

$$\mu_B = 1,2 \cdot \mu_{1175} - 0,51 \cdot \mu_{1282} \quad (7)$$

- где  $\mu_{1282}$  и  $\mu_{1175}$  – измеренные в спектре коэффициенты поглощения в максимумах 1282 и 1175 см<sup>-1</sup> соответственно.

Концентрация азота рассчитывалась с использованием коэффициентов пересчета 16,5 at.ppm (для азота в А-форме) и 21,7 at.ppm (для азота в В-форме). Для определения коэффициентов поглощения оценивали эффективную толщину образцов, которую рассчитывали как отношение значений оптических плотностей измеренных в ИК-спектре полос собственных колебаний алмазной решетки

(около  $2500 \text{ см}^{-1}$ ,  $2200 \text{ см}^{-1}$ ,  $2170 \text{ см}^{-1}$ ) к коэффициентам поглощения соответствующим полос по данным справочной литературы (Бокий и др., 1986). Концентрация азотных центров измеряется в атомных пропромилле (at. ppm). Согласно закону Бугера — Ламберта — Бера, относительное содержание сдвиговых микродефектов (плейтлетс или В2) и структурной примеси водорода можно оценивать по коэффициентам поглощения соответствующих спектральных линий около  $1365 \text{ см}^{-1}$  (головная линия В2) и  $3107 \text{ см}^{-1}$  (головная линия водородных центров).

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).** Для анализа химического и фазового состава поверхности частиц синтетических алмазов и породообразующих минералов кимберлита использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения  $\text{AlK}_\alpha$ ).

Метод РФЭС основан на анализе спектра электронов испускаемых атомами под действием моноэнергетичного рентгеновского излучения (Кузнецов, 2010). Под действием кванта света из вещества выбиваются электроны, энергия кванта  $h\nu$  в соответствии с законом сохранения энергии тратится на энергию ионизации  $E_{cv}$  и сообщение этому электрону кинетической энергии —  $E_{кин} = mv^2 / 2$ . Процесс фотоэлектронной эмиссии описывается уравнением:

$$h\nu = E_{cv} + E_{кин} + \varphi, \quad (8)$$

где  $h\nu$  — энергия падающего кванта;  $E_{cv}$  — энергия связи валентного электрона или электрона основного уровня;  $E_{кин}$  — кинетическая энергия вылетевшего электрона после фотоэффекта;  $\varphi$  — работа выхода материала спектрометра. Поскольку величины  $h\nu$  и  $\varphi$  известны, а  $E_{кин}$  определяется экспериментально, можно рассчитать  $E_{cv}$ .

Спектр эмитированных фотоэлектронов в шкале кинетических энергий копирует энергетическое распределение электронов в твердом теле. Так как каждый химический элемент имеет свой набор значений  $E_{cv}$  для внутренних



электронных уровней, то спектр фотоэлектронов отражает элементный состав вещества (кроме водорода и гелия).

**Метод адсорбции индикаторов Гаммета.** Для анализа распределения кислотно-основных центров, характеризующих особенности функционально-химического состава поверхности кристаллов синтетических алмазов и породообразующих минералов кимберлитов, использовали метод адсорбции индикаторов Гаммета из водных сред (Нечипоренко, и др., 1985). Методика спектрофотометрических измерений оптической плотности стандартных водных растворов кислотно-основных индикаторов при длинах волн, соответствующих максимумам их оптического поглощения, подробно приводится в (Нечипоренко, 1995; Захарова и др., 2011; Рязанцева, Бунин, 2015). Перечень индикаторов, значения константы протолитических равновесий  $pK_{\alpha}$ , рабочие концентрации растворов и длины волн, соответствующих максимуму поглощения, представлены в таблице 2.4 (Рязанцева, Бунин, 2015).

Таблица 2.4 – Параметры кислотно-основных индикаторов

Индикатор	$pK_{\alpha}$	$\lambda_{\max}$ , нм	$C_{\text{ind}}$ , ммоль/л
Динитроанилин	-4,4	340	1,20
Бриллиантовый зеленый	1,3	610	0,33
Бромфеноловый синий	4,1	590	0,08
Бромкрезоловый пурпурный	6,4	590	0,16
Бромтимоловый синий	7,3	430	0,36
Индигокармин	12,8	610	0,40

Для количественного определения центров адсорбции данной силы спектрофотометрически (Shimadzu UV-1700) измерялись оптическая плотность исходного раствора индикатора  $D_0$ , раствора индикатора после установления

адсорбционно-десорбционного равновесия с навеской минерала  $D_1$  и изменение оптической плотности раствора индикатора в результате взаимодействия исследуемого минерала с дистиллированной водой  $D_2$ , что позволило исключить этот фактор при анализе результатов. Концентрация поверхностных активных центров данной силы, эквивалентная количеству адсорбированного красителя  $q_{pK_a}$ , рассчитывалась по формуле 9 (Курочкин и др, 2008):

$$q_{pK_a} = \frac{C_{\text{ind}} V_{\text{ind}}}{D_0} \left( \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \right), \quad (9)$$

где  $C_{\text{ind}}$  и  $V_{\text{ind}}$  — концентрация (моль/л) и объем (мл) раствора индикатора;  $m_1$ ,  $m_2$  — масса навески образца при измерении  $D_1$  и  $D_2$ , г; знаки “+” и “-” отвечают разнонаправленному и однонаправленному изменению  $D_1$  и  $D_2$  соответственно.

Всякая реальная поверхность твердого тела представляет собой совокупность центров Льюиса (апротонных) и Бренстеда (протонных) как кислотного так и основного типа, что можно представить в виде формальной схемы (Рисунок 2.4) на примере гипотетического оксида. Идея создания кислотно-основной модели поверхности твердого оксида принадлежит американскому ученому С. Моррисону (Моррисон, 1980).

В качестве меры (шкалы) кислотности выбрана шкала (диапазон изменения) значений константы протолетических равновесий  $pK_a$ , которая ограничена предельными значениями констант диссоциации молекул воды по кислотному и основному механизмам:  $-1,76 < pK_a < +15,76$  (Рисунок 2.4). Кислотно-основные центры размещены на шкале по мере увеличения донорных свойств слева направо. На шкале выделены три области: – область центров Бренстеда, состоящая из  $\text{OH}^-$ -групп разной кислотной силы, а также из молекул воды в различной степени протонизированных и координационносвязанных с основными и кислотными центрами Льюиса по кислотному и основному механизмам в соответствии со значениями  $pK$  воды- кислоты ( $-1,76$ ) и  $pK$  воды- основания ( $+15,76$ ); – две области центров Льюиса, не способных энергетически удерживать координационносвязанную молекулу воды.



Рисунок 2.4 - Формальная схема расположения кислотно-основных центров поверхности по силе и типу (Моррисон, 1980)

Значениям  $pK_a=7,0$  соответствуют центры нейтрального характера. Для них безусловно равенство кислотных и основных свойств. Изменение донорной способности нейтрального центра ведет к перераспределению электронной плотности в поверхностной  $\text{OH}^-$  - группе и формированию кислотных и основных центров. Слева от точки нейтральности ( $pK_a=7,0$ ) расположены кислоты Бренстеда. Их кислотность возрастает с уменьшением донорной способности энергетических уровней орбиталей атома  $\text{Э}^+$ , выходящих на поверхность. Происходит сдвиг электронной плотности от атома водорода на орбиталь кислорода, и повышается кислотность поверхностного центра по Бренстеду (что соответствует  $pK_a < 7,0$ ). При полном переходе электрона от атома водорода на орбиталь кислорода происходит отрыв протона и образование основного центра Льюиса ( $\text{ЭO}^-$ ), на котором в области значений  $pK_a \sim -1,76$  возможна адсорбция молекул воды по кислотному типу. Дальнейшее упрочение связи «элемент-кислород» приведёт к образованию свободного основания Льюиса ( $\text{ЭO}^-$ ). Справа от точки нейтральности ( $pK_a=7,0$ ) расположены основания Бренстеда. Их основность возрастает с увеличением донорной способности элемента. Происходит сдвиг электронной плотности от атома элемента на орбиталь кислорода, что отвечает упрочению связи в  $\text{OH}^-$  -группе и увеличению основности центра по Бренстеду (соответствует  $pK_a > 7,0$ ). При полном переходе

электрона от атома  $\text{Э}^+$  на орбиталь кислорода происходит отрыв  $\text{ОН}^-$ -группы и образование кислотных центров Льюиса ( $\text{Э}^+$ ), на которых в области значений  $pK_a + 15,76$  адсорбируются молекулы воды по координационному механизму.

Согласно (Гаммет, 1972; Иконникова и др., 2011), индикаторы с наиболее низкими (как правило, отрицательными) значениями  $pK_a$  селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа (доноры электронов), содержащих неподеленную электронную пару и способных к захвату протона при гидролитической диссоциации молекулы воды. По мере увеличения  $pK_a$  индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренстедовских кислотных центрах ( $pK_a = 0-7$ , поверхностные  $\text{ОН}$ -группы с тенденцией к отщеплению протона), бренстедовских основных ( $7-14$ , поверхностные  $\text{ОН}$ -группы с тенденцией к отщеплению всего гидроксила) и льюисовских кислотных центрах ( $pK_a \geq 14$ , атомы со свободной орбиталью, способные к захвату гидроксид-иона с диссоциативной адсорбцией воды; акцепторы электронов).

**Методы измерения электрофизических (электрических) свойств минералов.** Электрокинетический (дзета-) потенциал синтетических алмазов до и после обработки МЭМИ измеряли методом электроосмоса (Назарчук, Новиков, Торхов, 2011) на приборе Перрена в дистиллированной воде  $pH$  5,5–6,5 с использованием навесок минералов 1 г. Измерения дзета-потенциала частиц породообразующих минералов (оливина, серпентина и кальцита) крупностью менее 10 мкм проводили методом динамического (электрофоретического) рассеяния света с помощью универсальной системы для изучения наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, технология МЗ-PALS) в центре коллективного пользования МИСИС.

Определение дзета-потенциала основано на измерении электрофоретической подвижности частиц с использованием эффекта Доплера. Раствор молекул или дисперсию частиц помещают в электрическое поле, под воздействием которого они перемещаются со скоростью, зависящей от их дзета-потенциала. Эту скорость измеряют с помощью запатентованной технологии МЗ-PALS (рассеяние света с фазовым анализом), позволяющей рассчитать

электрофоретическую подвижность, а из нее - дзета-потенциал и распределение дзета-потенциала. Погрешность измерений  $\zeta$ -потенциала не превышала 5%.

Изменения потенциала позволяет изучать процесс адсорбции на поверхности минералов, что важно при исследовании механизма действия флотационных реагентов. Поскольку поверхность частицы имеет заряд, в пространстве, окружающем частицу, появляется электрическое поле. Это поле характеризуется термодинамическим (полным) потенциалом  $\zeta$  и электрокинетическим (дзета) потенциалом.

Изменение величины *электростатического* потенциала поверхности ( $V$ ) кристаллов алмаза относительно потенциала зонда (Назарчук, Новиков, Торхов, 2011; Рудинский, Гуткин, Брунков, 2012) в результате воздействия МЭМИ исследовали методом кельвин-зондовой силовой микроскопии (Kelvin probe force microscopy – KPFM) (Миронов, 2005; Melitz, et al., 2011).

Измерения потенциала проводили на воздухе при стандартных условиях с использованием атомно-силового микроскопа Ntegra Prima, кремниевых АСМ-кантилеверов серии NSG10/TiN с проводящим покрытием из TiN со стороны иглы; радиус закругления иглы 35 нм.

**Микротвердометрия минералов.** Микротвердость породообразующих 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, оснащенном фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2. Значение микротвердости по методу Виккерса вычисляли по формуле 10 (Юшкин, 1971):

$$HV = (0.189P/d^2) \cdot 10^6, \quad (10)$$

где  $P$  – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику (Н),  $d$  – 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 (Р, г) на индентор (кальцит – 50 г, серпентин – 200 г, кимберлитовая порода – 100 г; время нагружения 10-15 с). В каждом эксперименте было проведено 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 из 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 породообразующих минералов использовали метод конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ). Микроскоп Keyence VK-9700 – цветной 3D лазерный сканирующий конфокальный (софокусный) микроскоп с разрешением по оси z до 1 нм совмещает удобство оптического микроскопа с функциями анализа данных растрового электронного микроскопа и точность лазерного профилометра (Чантурия и др., 2014).

#### **2.4. Методы анализа физико-химических и флотационных свойств минералов**

*Гидрофобные свойства поверхности природных алмазов и породообразующих минералов кимберлитов.* Оценку смачиваемости поверхности алмазов проводили на контактном приборе конструкции

В.А.Глембоцкого КП–ЦК5 (Рисунок 2.5) (Глембоцкий, Классен, 1981, Кудряшов и др., 1979). Кристаллы природных технических алмазов помещали в кювету объемом 20 мл, заполненную дистиллированной водой, затем к алмазу специальным держателем (плунжером) подводили пузырек воздуха размером 3 мм, и при заданном времени их соприкосновения определяли время прилипания воздушного пузырька к кристаллу алмаза. На основании данных о смачиваемости минеральной поверхности кристаллы классифицировали как гидрофобные или гидрофильные алмазы (Миненко, Богачев, 1999; Миненко, 2004; Чантурия, и др., 2016). Гидрофобными считались кристаллы, которые прилипали к пузырьку воздуха при контакте с пузырьком в течение менее 50 мс, гидрофильными – кристаллы, которые не прилипали в течение более 5 с. Алмазы, которые закреплялись на пузырьке в интервале времени от 50 мс до 5 с, составили группу кристаллов смешанного типа.

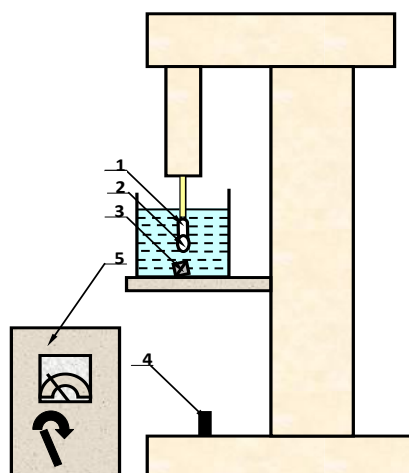


Рисунок 2.5 - Контактный прибор В.А. Глембоцкого КП-ЦК5: 1 - плунжер; 2 - пузырек воздуха; 3 - алмазы; 4 - кнопка управления; 5 - шкаф управления

Изучение *гидрофобных* свойств породообразующих минералов кимберлитов проводили методом *лежащей капли* для измерения *краевого угла смачивания*, являющегося классическим при исследовании состояния поверхностных (смачиваемость, гидрофобность) (Адамсон, 1979) и флотационных свойств минералов (Глембоцкий, Классен, 1981).

В методе лежащей капли измеряется угол между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз (Рисунок 2.6, а). Соотношение сил межфазного и поверхностного натяжения в точке контакта трех фаз может описываться уравнением Юнга, на базе которого можно определить краевой угол (формула 11):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad (11)$$

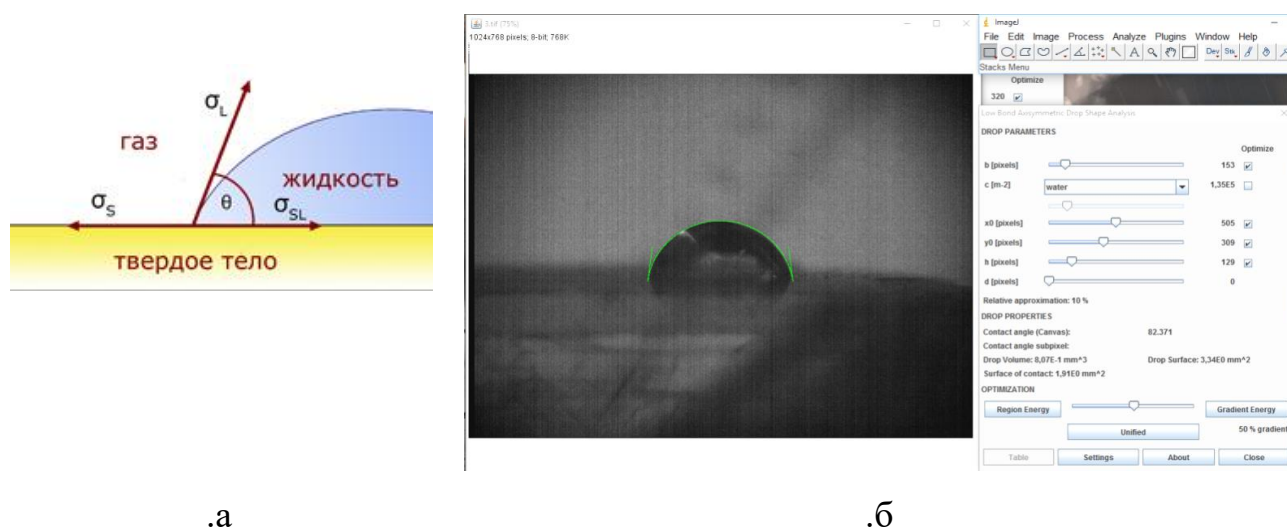


Рисунок 2.6 – Метод лежащей капли, схематическое изображение (а). Расчет контактного угла смачивания с использованием программы Image J и программного модуля (плагина) DropSnakes (б)

Измерение краевого угла смачивания поверхности аншлифов минералов до и после обработки МЭМИ проводили методом лежащей капли с использованием оптического прибора (оптического микроскопа с горизонтальной ориентацией объектива), оснащенного измерительной видеосистемой с USB-камерой Moticam 2300 и программным обеспечением (Motic Image Plus 2.0 ML) для ввода и обработки изображений (Рисунок 2.6, б, Рисунок 2.7).

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: перед проведением измерений полированную поверхность минеральных аншлифов размером 10×10×4.5 мм отчищали спиртом и высушивали. Затем на поверхность



образцов при помощи шприца помещали каплю дистиллированной воды (жидкость с известным поверхностным натяжением) диаметром не более 2–3 мм и выдерживали при стандартных условиях в течение 40 с до момента фиксации *профиля* капли. Рекомендуемый размер (диаметр) капли от 2 до 5 мм, что обеспечивало выполнения условия независимости величины краевого угла от диаметра капли. В случае капель малых размеров будет велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости, что приведет к формированию капель сферической формы; в случае больших капель будут преобладать силы гравитации, занижающие величину краевого угла и приводящие к растеканию капли по поверхности.

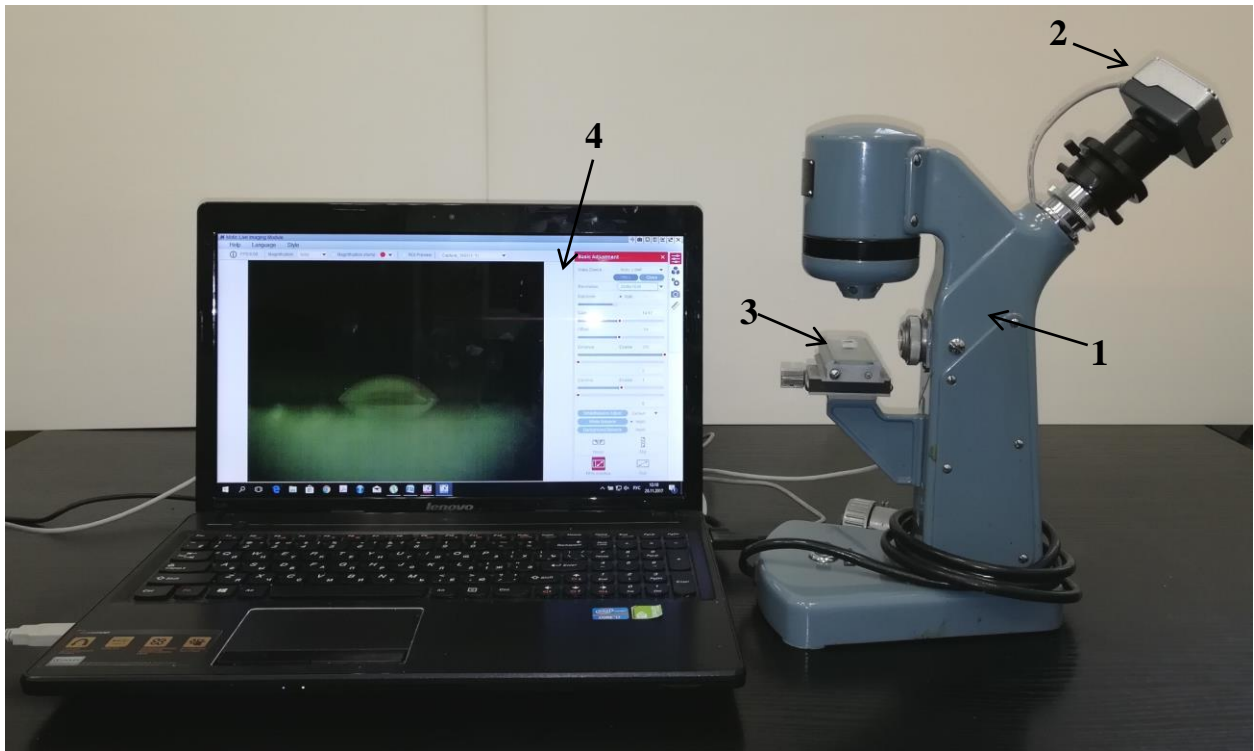


Рисунок 2.7 – Оптический прибор для измерения краевого угла смачивания поверхности минералов, оснащенный измерительная видеосистема с USB-камерой: 1 – оптический микроскоп с горизонтальной ориентацией объектива; 2 – цифровая камера MotiCam 2300; 3 – предметный столик с расположенным на нем образцом; 4 – компьютер с программным обеспечением Motic Image Plus 2.0 ML, ImageJ, DropSnake и LB-ADSA

Для получения изображений поверхности минералов с расположенной на ней каплей использовали микроскоп с горизонтальной ориентацией объектива и цифровую камеру, а для определения углов смачивания – программу для анализа изображений ImageJ (Mateos, 2013.) со специальными плагинами DropSnake (Рисунок 2.6, б) и LB-ADSA (Stalder, 2010). Для каждого аншлифа измерение краевого угла проводили не менее пяти раз и затем вычисляли среднее из полученных значений, отличающихся между собой не более чем на 5%. Далее образцы подвергали электромагнитной импульсной обработке и повторяли эксперимент.

**Флотационные исследования.** Флотационные свойства природных алмазов различных классификационных типов изучали методом беспенной флотации в трубке Халлимонта (Рисунок 2.8) (Годэн, 1959). Эксперимент проводили при следующей последовательности операций: в трубку заливали 150 мл дистиллированной воды без реагентов, в приёмник помещали алмазные кристаллы, воздух в трубку подавали с помощью миникомпрессора через фильтр Шотта в течении 5 мин. Флотируемость алмазов каждой условной группы изучали до и после электромагнитной импульсной обработки.

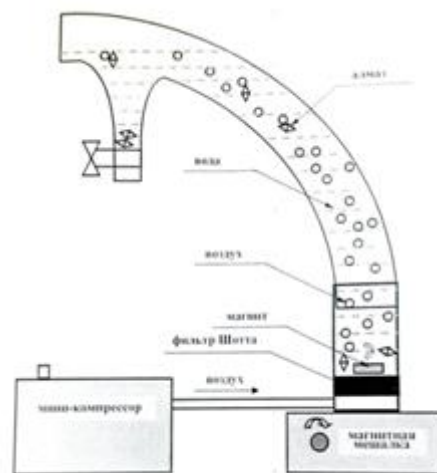


Рисунок 2.8 - Схема эксперимента методом беспенной флотации в трубке Халлимонта

Беспенная флотация удобна тем, что дает возможность избежать влияния механического выноса минералов в пену и устранить влияние пенообразователя. Извлечение минерала происходит только за счет минерализации пузырьков при столкновении их с исследуемыми частицами. Постановка флотационных опытов в аппаратах для беспенной флотации позволяет оценить характер изменения поверхности кристаллов алмазов в результате воздействий МЭМИ, а также их влияние на прочность контакта частица - пузырек. Это обусловлено тем, что процесс осуществляется одиночными пузырьками в режиме, при недостатке воздуха или другого газа, используемого в качестве носителя. Поэтому даже незначительное улучшение или ухудшение прилипания частиц к пузырькам заметно отражается на выходе флотируемого продукта и иллюстрирует изменение гидрофобных свойств поверхности алмазов в результате импульсной обработки (Мелик-Гайказян, 1990).

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ, МЕХАНИЧЕСКИХ (МИКРОТВЕРДОСТИ) И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТОВ ПРИ НЕТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

#### 3.1. Об особенностях нетеплового воздействия МЭМИ на геоматериалы сложного вещественного состава

Согласно современным представлениям (Бучаченко, 2014) импульсное электрическое поле  $E$  высокой напряженности действует на заряженные дислокации кристалла с силой  $F = EQ$ , где  $Q$  – заряд дислокации. Если  $F$  превосходит упругую силу (механические напряжения), удерживающую дислокацию в иммобилизованном состоянии, то она вызывает движение (перемещение) дислокации, обуславливая пластические деформации кристалла. Прямые измерения электрического заряда, переносимого в вершине единичной трещины, дают значения  $Q$  порядка  $10^{-7} - 10^{-5}$  Кл и дипольный момент порядка  $10^{-14}$  Кл×м (Рожной, 1998), что предопределяет возможность образования и распространения трещин в кристалле при действии электрических полей высокой напряженности.

Эксперименты по воздействию наносекундных электромагнитных импульсов на естественные и искусственные среды относятся к так называемым *нетепловым* воздействиям, так как энергия одного импульса (~0,1 Дж) и всей серии импульсов мала и не способна существенно повысить температуру образца в целом (Черепенин, 2006). В общих чертах условия и характерные черты процесса нетеплового воздействия мощных наносекундных электромагнитных импульсов на естественные и искусственные среды различной природы можно определить следующим образом (Черепенин, 2006):

1) температура  $T$  среды в целом, а также температура ее характерных сравнительно однородных элементов практически не изменяется,  $T_{\text{средн}}$  (до взаимодействия)  $\sim T_{\text{средн}}$  (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 минеральных частиц (составляющих сложную композицию (естественную смесь) диэлектриков, полупроводников и микро- наночастиц металлов), расположенном между электродами источника импульсного высоковольтного напряжения, происходит концентрация энергии в малых областях контакта между частицами, что может вызвать сильный локальный нагрев, плавление и испарение минерального вещества в области контакта; появление новых дефектов в кристаллах и изменение структурно-химических свойств поверхности минералов (Чантурия, Бунин, Ковалев, 2007; Чантурия, Бунин, Ковалев, 2008; Чантурия, Бунин, Ковалев, 2009).

### **3.2. О механизмах диэлектрической поляризации природных минералов-диэлектриков**

Основное свойство диэлектриков заключается в невозможности протекания в них постоянного тока. Поэтому, в отличие от проводников, напряженность постоянного электрического поля в диэлектриках не должна быть равной нулю (Ландау, Лифшиц 1992).

Одним из важнейших свойств диэлектрика – способность *поляризоваться* под воздействием внешнего электрического поля. Согласно современным представлениям (Ландау, Лифшиц, 1992; Слэтер, 1989; Губкин, 1971;

Новикова, 2007; Сканави, 1958) явление *поляризации* определяется изменением положения в пространстве частиц (микрообластей), составляющих диэлектрик и имеющих электрический заряд того или иного знака. Поляризация может осуществляться либо за счет *сдвига ионов* кристаллической решетки относительно друг друга, *деформации электронных оболочек* отдельных атомов, молекул, ионов, либо (пере)-ориентации вследствие *ориентации электрических диполей*.

В результате такого перемещения «микрочастиц» каждый макроскопический объем диэлектрика приобретает некоторый наведенный (индуцированный) электрический момент  $p$ , которым этот объем диэлектрика до воздействия внешнего электрического поля не обладал (Новикова, 2007). Предполагается, что этот элемент объема вещества велик по сравнению с размерами молекулы, так что в нем содержится весьма большое число молекул.

Поляризация сопровождается появлением на поверхности диэлектриков связанных электрических зарядов, уменьшающих напряженность поля внутри вещества. Эти связанные заряды создают в диэлектрике дополнительное макроскопическое поле с напряжённостью  $E_1$ , направленное против внешнего поля с напряжённостью  $E_0$ , в результате чего напряжённость поля  $E$  внутри диэлектрика будет выражаться равенством:

$$E = E_0 - E_1. \quad (12)$$

Количественной характеристикой поляризации служит *поляризованность* диэлектрика  $P$ , равная пределу отношения электрического момента объема диэлектрика  $V$  при  $V \rightarrow 0$ :

$$P = \sum p/V \quad (13)$$

Поляризованность так называемых линейных диэлектриков прямо пропорциональна напряженности электрического поля в данной точке диэлектрика:  $P = \varepsilon_0 \chi E$ , где  $\chi$  – *диэлектрическая восприимчивость* (безразмерный параметр диэлектрика) характеризует способность диэлектрика к поляризации,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м; произведение  $\varepsilon_0 \chi$  (Ф/м) – абсолютная диэлектрическая восприимчивость. Диэлектрическая

восприимчивость  $\chi$  так же как и *относительная диэлектрическая проницаемость*  $\varepsilon$  характеризует диэлектрические свойства вещества:  $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ . В целом поляризованность  $P$  равна поверхностной плотности связанных зарядов в диэлектрике ( $\sigma_{\text{свз}}$ , К/м<sup>2</sup>).

В зависимости от *механизма* или порядка *пространственного смещения* электрических зарядов различают следующие *виды* диэлектрической поляризации (Новикова, 2007; Поплавко, Переверзева, Раевский, 2009): основные виды – *электронная, ионная, упругая дипольная* (упруго-дипольная), ионно-релаксационная, дипольно-релаксационная; и дополнительные виды поляризации – миграционная (межслоевая), электронно-релаксационная, поляризация ядерного смещения, остаточная (электретная) поляризация, спонтанная (сегнетоэлектрическая), пьезоэлектрическая (вынужденная) поляризация.

Следует отметить, что поляризация реальных диэлектриков (*природных минералов-диэлектриков*) имеет сложный характер и является совокупностью отдельных простейших видов поляризации. В общем случае результирующий дипольный момент единицы объема диэлектрика равен:

$$P = (\sum_m n_m \alpha_m) E, \quad (14)$$

где  $\alpha_m$  – поляризуемость  $m$ -го вида поляризации,  $n_m$  – концентрация частиц, участвующих в  $m$ -м виде поляризации.

Зависимость вектора поляризации от *быстро* меняющегося во времени внешнего поля достаточно сложна. Она зависит от конкретного вида изменения внешнего поля со временем, быстроты этого изменения (или, скажем, частоты колебаний) внешнего поля, *доминирующего механизма поляризации* в данном диэлектрике (который тоже оказывается разным для разных зависимостей внешнего поля от времени, частот и других факторов).

Каждому механизму поляризации в целом соответствует тот или иной диапазон частот и общий характер зависимости от частоты. Диапазон частот, в котором имеет смысл говорить о поляризации диэлектриков как таковой, простирается от нуля до ультрафиолетовой области спектра, в которой становится интенсивной ионизация под действием поля.

В достаточно *сильных* электрических полях, по мере роста напряженности поля, в определенный момент, зависимость  $P$  от  $E$  становится *нелинейной*, что зависит от состава, структуры и свойств диэлектрика, условий воздействия, преобладающего механизма поляризации (Сканави, 1958). В случае электрического пробоя диэлектриков в режиме частичного разряда, когда протекающий заряд определяется *поляризацией* обрабатываемого вещества, полная выделяющаяся энергия в отдельной частице вещества пропорциональна квадрату средней напряженности поля  $W \cong \beta E^2$ , где  $\beta$  зависит от размеров, формы и диэлектрических свойств диэлектрика.

Согласно современным представлениям (Ролдугин, 2011) диэлектрики формально можно разделить на два основных класса – молекулярные («ван-дер-ваальсовы») кристаллы и ионные кристаллы; в случае ионных кристаллов основную роль играют кулоновские силы.

В кристаллохимической точки зрения среди минералов преобладают кристаллические структуры с *ионным* и *ковалентным* типом типами химической связи, менее распространены – с *металлическими* и *молекулярными* решетками (сера самородная, реальгар, аурипигмент) (Пунин, электронный ресурс).

*Ионно-релаксационная* поляризация – смещение ионов, слабозакрепленных в узлах кристаллической решетки, либо находящихся в междоузлиях, либо локализованных вблизи структурных дефектов (слабосвязанные ионы). Под действием электрического поля вследствие изменения потенциального рельефа кристалла становится возможным преимущественное перемещение ионов в областях с дефектами, и возникает поляризация. Характерное время релаксации процесса ионной тепловой поляризации зависит от структуры диэлектрика и типа дефектов изменяется от  $10^{-8}$  с до  $10^{-4}$  с. Предположительно, именно этот тип поляризации может вызывать изменение кристаллохимических свойств исследуемых природных минералов-диэлектриков в условиях воздействия наносекундных ( $\tau_{Pulse\_Front} \sim 10^{-9}$  с,  $\tau_{Pulse} \leq 50$  нс;  $f_{Pulse} \cong 1$  ГГц,  $\lambda \cong 30$  см) периодически повторяющихся ( $f_{Pulse\_Repetition\_Frequency} \cong 100$  Гц) импульсов



(видеоимпульсов, не имеющих характерной несущей частоты) высокого напряжения ( $U_A \cong 20 - 30$  кВ).

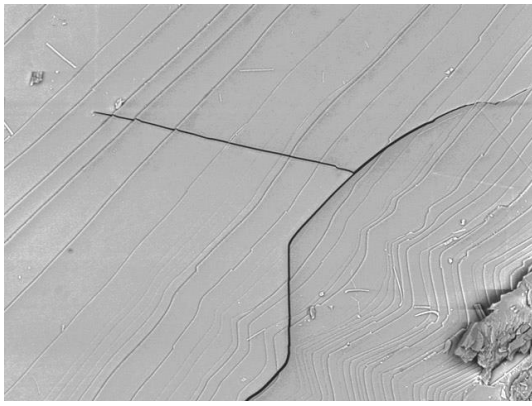
В данной главе представлены результаты комплексного исследования механизма воздействия высоковольтных наносекундных импульсов на структурно-химические свойства поверхности и микротвердость порообразующих минералов кимберлитов (оливина, кальцита, серпентина) и образцов кимберлитовой породы месторождений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

### 3.3. Изучение механизма разупрочнения порообразующих минералов в условиях воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения

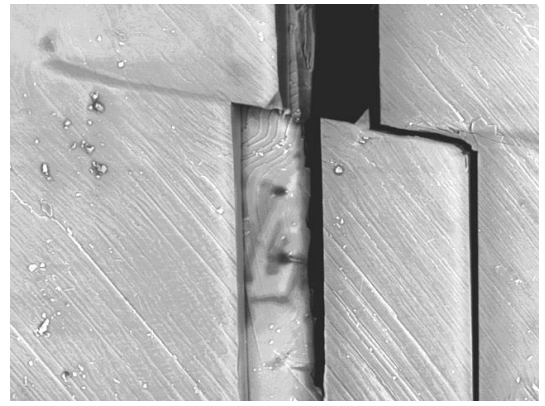
#### 3.3.1. Изменение микрорельефа поверхности порообразующих минералов при воздействии МЭМИ

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) в результате электромагнитной импульсной обработки шлифов кальцита в течение  $t_{\text{treat}} \cong 30$  с ( $N_{\text{imp}} \cong 3 \cdot 10^3$ ) наблюдалось раскрытие (разрыхление) межкристаллитных границ, образование и распространение трещин как вдоль границ ступеней роста на поверхности минерала, так и в перпендикулярном направлении (Рисунок 3.1, а), что для кальцита, по всей видимости, является основным (доминирующим) механизмом диссипации энергии электрического поля при высоковольтном наносекундном разряде, поглощенной природным минералом-диэлектриком. При увеличении продолжительности импульсного воздействия до  $t_{\text{treat}} \cong 50$  с распространение трещин вдоль поверхностей спайности кристалла приводило к селективной дезинтеграции образцов с образованием характерных микрокристаллических фрагментов (микровыколок) (Рисунок 3.1, б).

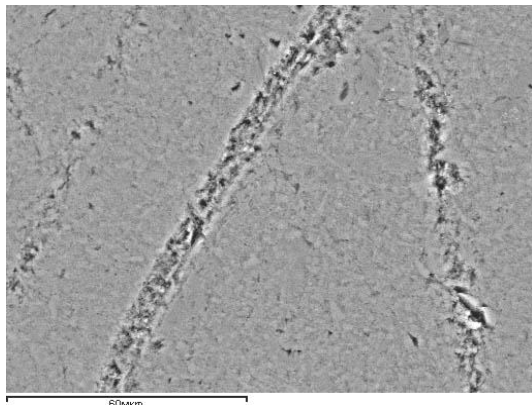
В результате электромагнитной импульсной обработки в течение  $t_{\text{treat}} \cong 10 - 100$  с на поверхности шлифов оливина и серпентина образовывались следы незавершенных поверхностных пробоев (Рисунок 3.1 – серпентин в, г, оливин д, е); наблюдалась картина общего "разрыхления" поверхностного слоя минерала. По данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) следы поверхностных пробоев образовывались в местах локализации микровключений оксидов (возможно, хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Рисунок 3.2, а) и/или магнезиохромита  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ), сульфидов (возможно, миллерита  $\text{NiS}$  (Рисунок 3.2, б)) и других металлсодержащих микрофаз.



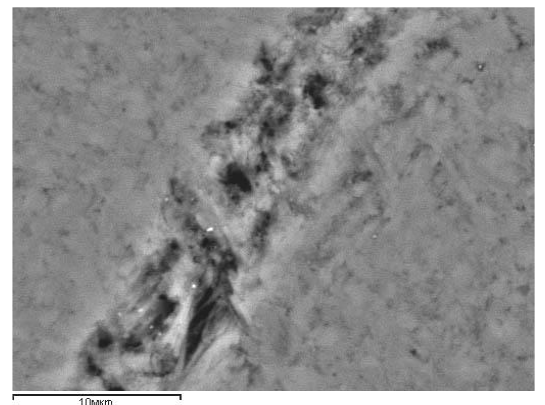
.а



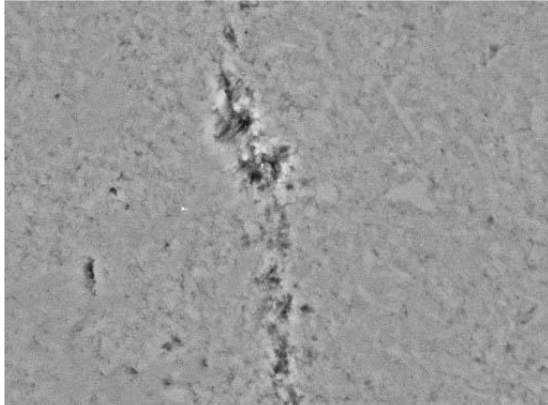
.б



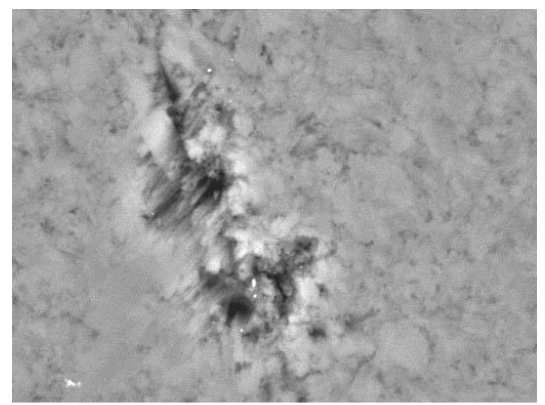
.в



.г

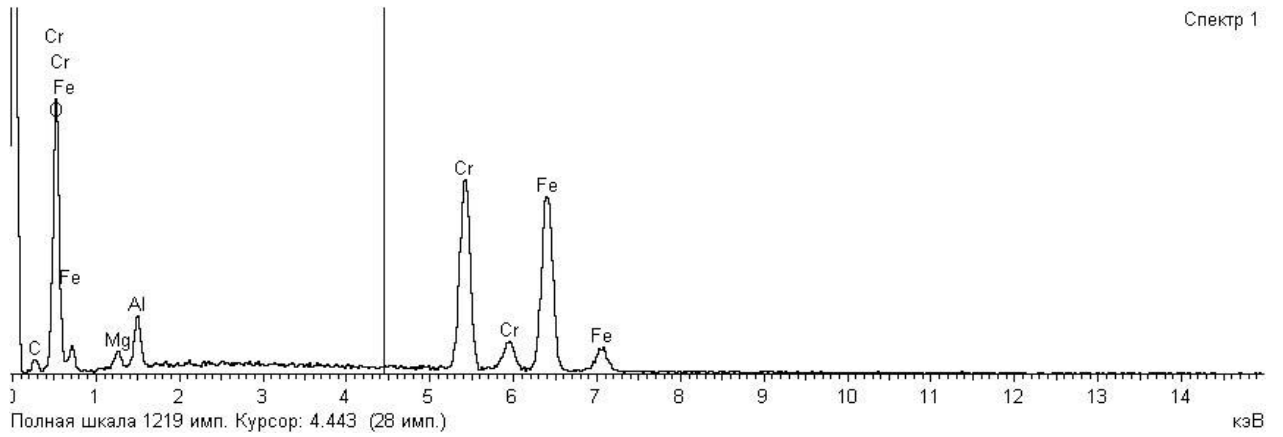


.д

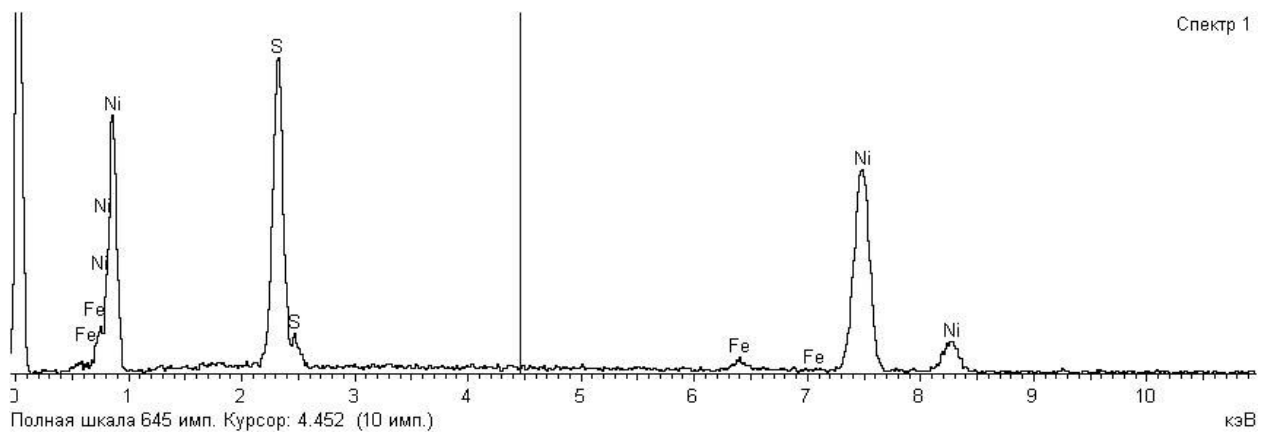


.е

Рисунок 3.1 – РЭМ-изображение поверхности кальцита после воздействия МЭМИ в течение  $t_{treat} \cong 30$  с (а) и 50 с (б), увеличение: –  $\times 400$  (а),  $\times 1600$  (б); серпентина после воздействия МЭМИ  $t_{treat} \cong 100$  с (в, г) и оливина (МЭМИ –  $t_{treat} \cong 50$  с (д, е). Масштабные линейки – 60 мкм (в, д), 10 мкм (г, е)



а



б

Рисунок 3.2 – Рентгеновские спектры от областей следов поверхностных пробоев на поверхности серпентина (PCMA)

### 3.3.2. Анализ структурных особенностей поверхности пороодообразующих минералов (дефекты кристаллической структуры)

**ИК-фурье-спектроскопия.** Изменение состояния поверхности серпентина, оливина и кальцита в результате обработки МЭМИ оценивалось по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИФКС).

В ИК-спектре *оливина* в исходном (без воздействия МЭМИ) состоянии (Рисунок 3.3, а) проявлялись полосы, относящиеся к валентным, деформационным и крутильным колебаниям кремний–кислородного тетраэдра  $[\text{SiO}_4]$  (Рисунок 3.3, в) (Лазарев, 1968, Плюсина, 1977). Основная полоса спектра  $\sim 700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  обусловлена расщеплением вырожденного ассиметричного колебания  $\nu_3$  связи Si–O. Полосы спектрального интервала  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к расщеплению вырожденного ассиметричного деформационного колебания  $\nu_4$  связи Si–O. Узкая полоса при  $3689\text{ см}^{-1}$  указывает на степень замещения оливина серпентином (серпентинизацию). По характеру ИК-спектра анализируемый образец оливина представлен преимущественно форстеритом  $(\text{Mg}_2, \text{Fe})[\text{SiO}_4]$ , с содержанием форстеритовой составляющей, согласно (Hamilton, 2009) не менее 88%.

Обработка МЭМИ измельченных проб оливина вызывала увеличение интегральной интенсивности (площади полос) поглощения  $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  (Рисунок 3.3, б) и исчезновение слабой полосы при  $864\text{ см}^{-1}$  при  $t_{\text{reat}} \cong 50\text{ с}$ .

В ИК-спектре *серпентина* (Рисунок 3.4, а) в области валентных колебаний связи O–H ( $3700\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ) идентифицировали четыре полосы:  $3684\text{ см}^{-1}$ ,  $3650\text{ см}^{-1}$ ,  $3566\text{ см}^{-1}$ ,  $3400\text{ см}^{-1}$ . Пик при  $3684\text{ см}^{-1}$  может быть отнесен к валентным колебаниям связи O–H гидроксильных групп, координированных с тремя атомами магния в октаэдрическом слое (Рисунок 3.4, в); другие полосы ( $3650\text{ см}^{-1}$ ,  $3566\text{ см}^{-1}$ ,  $3400\text{ см}^{-1}$ ) ассоциированы с колебаниями гидроксильных групп, связанных с замещающими магнией катионами октаэдрического слоя минерала (в данном случае с Fe). В спектральном интервале  $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  диагностировали полосы при  $628\text{ см}^{-1}$ ,  $960\text{ см}^{-1}$  и  $1080\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям

связей Si–O и Si–O–Mg. Анализ особенностей спектра минерала позволил предположить, что исследуемый образец серпентина представлен антигоритом  $(\text{Mg, Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (Farmer, 1974).

Расчет интегральных характеристик спектров серпентина (Рисунок 3.4, б) показал, что в результате импульсной обработки площадь полосы ( $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ), относящейся к колебаниям связи "кремний–кислород" в тетраэдрах структуры минерала, увеличилась в  $\sim 1,2$  раза.

Анализ данных ИК-спектров кальцита в исходном и измененном МЭМИ состоянии показал, что в отличие от оливина и серпентина электроимпульсная обработка не оказывала существенного влияния на кристаллохимические свойства поверхности минерала, *островная* структура которого содержит пространственно ограниченные (во всех трех измерениях) прочные структурные группировки, составляющие комплексные анионы  $\text{CO}_3^{-2}$  (Урусов, Еремин, 2010).

Возможными причинами установленных изменений спектральных характеристик оливина (форстерита, в кристаллической структуре которого изолированные кремнекислородные тетраэдры соединяются посредством атомов Mg) и серпентина (минерал со слоистой структурой, в которой катионы сосредоточены в триоктаэдрических слоях) под действием МЭМИ являются нарушения слоистой микроструктуры минералов, обусловленные образованием, перемещением и взаимодействием дефектов (дислокаций, микротрещин и других дефектов), а также процессами разупорядочения и аморфизации.

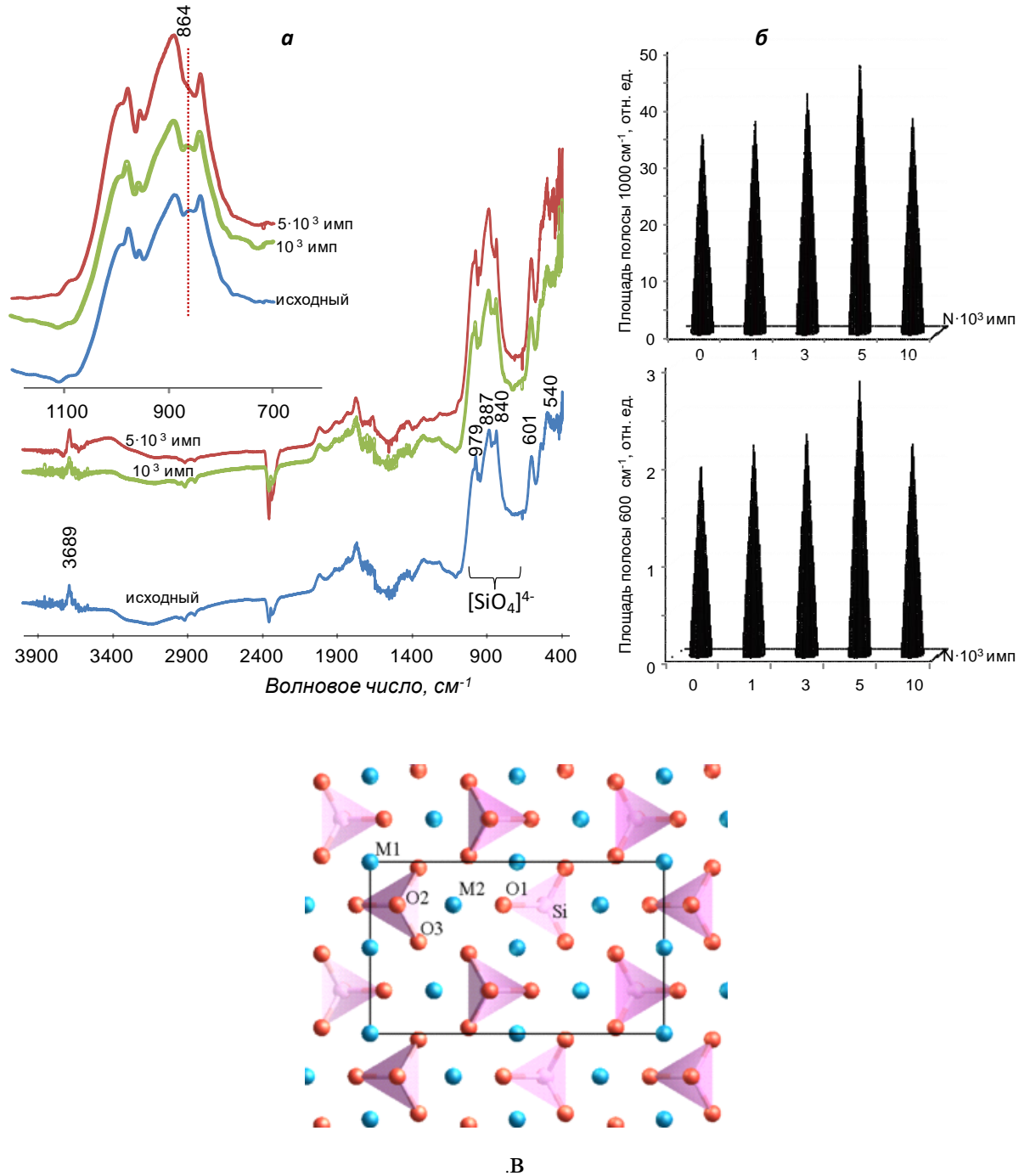
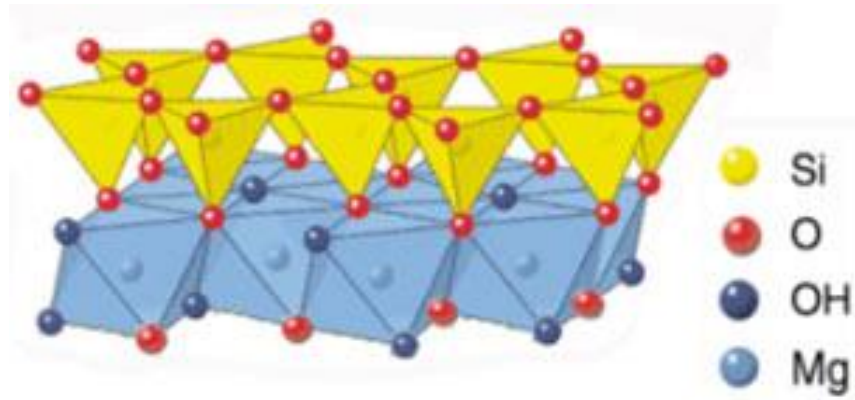
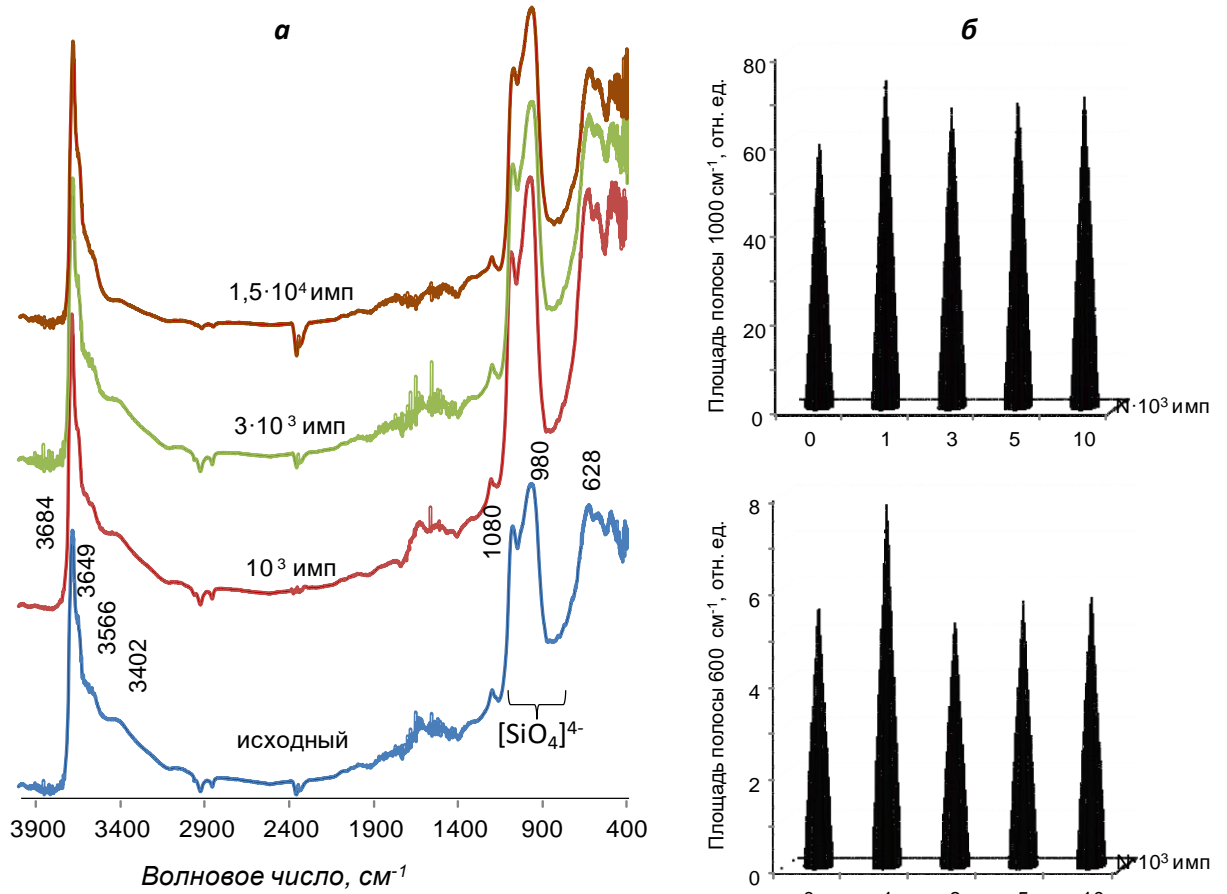


Рисунок 3.3 – ИК-спектры оливина до и после обработки МЭМИ (а) и влияние импульсного воздействия на интегральные характеристики спектров (б); структура оливина (форстерита (Mg<sub>2</sub>, Fe)SiO<sub>4</sub>) (Урусов, Еремин, 2010) (в)



.В

Рисунок 3.4 – ИК-спектры серпентина до и после обработки МЭМИ (а) и влияние импульсного воздействия на интегральные характеристики спектров (б); структура серпентина ((Mg, Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) (Урусов, Еремин, 2010) (в)



**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.** Результаты ИК-спектроскопии на примере кальцита и серпентина подтверждены результатами РФЭС.

**Кальцит.** Для детального анализа химического (валентного) состояния атомов кальция, углерода и кислорода на поверхности частиц **кальцита** были исследованы спектры электронных уровней Ca 2*p*, C 1*s* и O 1*s*. Результаты разложения спектра электронов с Ca 2*p*-уровня показали, что атомы кальция в приповерхностном слое частиц кальцита присутствуют только в одном химическом состоянии – природном карбонате кальция ( $E_{cb} = 346,81$  эВ,  $E_{cb} = 350,34$  эВ) (Farmer, 1974). Анализ данных РФЭС показал, что воздействие высоковольтных наносекундных импульсов не оказывало существенного влияния на химический (фазовый) состав поверхности частиц кальцита. Химическое состояние основных анализируемых поверхностных атомов кальцита после энергетических воздействий в диапазоне изменения дозы излучения ( $N_{imp}$ ) от  $10^3$  до  $3 \cdot 10^4$  ( $t_{reat}$  от 10 с до 5 мин) качественно и количественно эквивалентно состоянию атомов поверхности исходного минерала (без импульсной обработки).

**Серпентин.** В спектре электронов 2*p*-уровня кремния поверхностного слоя серпентина выделено две составляющие с энергиями связи 102,4 эВ и 103,4 эВ, отнесенные к трехкоординированному кремнию Si<sup>3+</sup> и кремнию Si<sup>4+</sup> (Mohammadnejad, Provis, Deventer, 2013). Спектр 1*s*-уровня кислорода был разложен с учетом наличия трех состояний: так называемого мостикового кислорода Si–O–Si ( $E_{cb} = 532,51$  эВ), кислорода связи Si–O–Mg ( $E_{cb} = 531,61$  эВ) (Zakaznova-Herzog, et.al., 2014) и кислорода, связанного с магнием Mg–O ( $E_{cb} = 530,8$  эВ) (XPS data base). Спектр Mg 2*s* слабо чувствителен к химическому состоянию магния (Schulze, et.al., 2004), поэтому детально не анализировался. Полученные данные представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Изменение фазового состава поверхности серпентина в результате воздействия МЭМИ (по данным РФЭС), ат. %

Число МЭМИ, $10^3$	Si 2p		O 1s		
	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  $t_{treat} \cong 10$  с ( $N_{imp} \cong 10^3$ ) 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 (Чантурия, Бунин, Ковалев, 2007) и/или, вероятно, при взаимодействии минеральной поверхности с активными продуктами радиолитического распада воды (Пикаев, 1986).

Увеличение продолжительности импульсной обработки до  $t_{treat} \cong 100$  с ( $N_{imp} \cong 10^4$ ), напротив, приводило к снижению атомной концентрации кремния Si<sup>4+</sup> и одновременно к уменьшению поверхностной концентрации атомов кислорода, связанного в состояние Si–O–Mg. Эти результаты указывают на разрыв связи между слоями магний–кислородных октаэдров и кремниевых тетраэдров (Рисунок 3.4, в), что приводило к разупорядочению структуры поверхности вследствие "сдвига" октаэдрического слоя из своего исходного "связанного" состояния. Одновременно происходило образование трехвалентного кремния Si<sup>3+</sup>, предположительно, вследствие захвата одного из электронов, принадлежащих иону кислорода O<sup>2-</sup> на вершине кремниевого тетраэдра (Kaczmarek, et.al., 2006).

Таким образом, электромагнитная импульсная обработка серпентина вызывала разупорядочение структуры поверхности минерала с характерной

слоистой структурой, проявляющееся в переходе атомов кремния из валентного состояния  $\text{Si}^{3+}$  в состояние  $\text{Si}^{4+}$  и последующей деструкции (отслоении) магний – кислородных октаэдров при увеличении дозы электромагнитного излучения.

Возможными (вероятными) механизмами изменения кристаллохимических свойств *серпентина* в условиях нетеплового воздействия наносекундных МЭМИ является *миграционная (межслоевая) и/или электронно-релаксационная* поляризация минерала. *Миграционная поляризация* проявляется в твердых диэлектриках с неоднородной структурой, микропримесями в виде проводящих и полупроводящих микровключений (например, микровключений миллерита  $\text{NiS}$  (Рисунок 3.2, б) и других металлсодержащих микрофаз в составе серпентина) и при наличии слоев с различной проводимостью. Данный вид поляризации возникает вследствие перемещения слабосвязанных ионов на значительное расстояние, что приводит к образованию пространственных зарядов на границе структурных составляющих минерала-диэлектрика.

*Электронно-релаксационная* поляризация проявляется в твердых диэлектриках, имеющих определенные виды дефекты (например, анионные вакансии в структуре рутила  $\text{TiO}_2$ , F–центры в алмазах и щелочно-галогидных кристаллах), обусловлена тепловым движением и ориентацией «дефектных» электронов во внешнем электрическом поле. Время релаксации электронной тепловой поляризации сравнительно велико –  $10^{-7} - 10^{-2}$  с. Вклад данного вида поляризации в величину относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  может быть значительным даже при невысокой концентрации дефектов, что обусловлено высокой поляризуемостью «слабосвязанных» с дефектами электронов.

### 3.3.3. Влияние МЭМИ на микротвердость минералов

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) (Юшкин, 1971). 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 (Юшкин, 1971; Викторов и др., 2014). Вместе с тем твердость является одним 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" (Шафеев, Чантурия, Якушин, 1973).

Микротвердость породообразующих минералов (кальцита, оливина и серпентина), а также связующей массы кимберлитов в исходном состоянии и после обработки минеральных аншлифов наносекундными импульсами высокого напряжения (МЭМИ) определяли по методу Виккерса (HV, МПа) на микротвердомере ПМТ-3М, оснащенный фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2.

На рисунке 3.5 показаны зависимости (в виде гистограмм) относительного изменения микротвердости минералов вследствие воздействия МЭМИ от времени импульсной обработки  $t_{treat}$ :  $(HV_{0i} - HV_i) / HV_{0i}, \%$ , где  $HV_{0i}$  – микротвердость образцов в исходном состоянии,  $HV_i$  – микротвердость  $i$ -го образца после обработки МЭМИ.

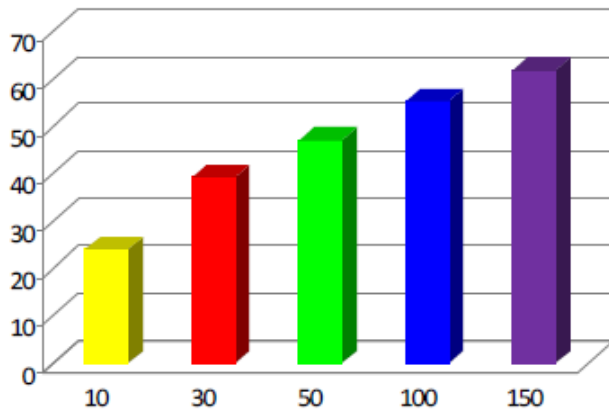
Микротвердость *оливина* (твердость по шкале Мооса 6,5–7) монотонно снижалась (относительное изменение  $HV, \%$  увеличивалось) с увеличением продолжительности импульсной обработки с 4250 МПа (среднее значение  $HV$  образцов в исходном состоянии) до 1560 МПа после обработки МЭМИ в течение  $t_{treat} = 150$  с; максимальное относительное изменение микротвердости составило величину порядка 62% (Рисунок 3.5, а). По данным лазерной сканирующей конфокальной микроскопии (ЛСКМ) в области вдавливания алмазной пирамидки в поверхность минерала наблюдали образование микротрещин, предположительно, дислокационного происхождения (Рисунок 3.5, г), 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 МПа до 265 МПа) наблюдалось в результате воздействия МЭМИ в течение 100 и 150 с (Рисунок 3.5, б). В отличие от оливина, существенное уменьшение микротвердости (на 45%) образцов кальцита происходило при электроимпульсной обработке течение первых 10-30 с (Рисунок 3.5, б), 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 (Рисунок 3.5, д).

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 величину порядка 42% (Рисунок 3.5, в). Увеличение продолжительности импульсного воздействия  $t_{\text{reat}} \geq 50 - 150$  с не вызывало дальнейшего существенного изменения микротвердости минерала. Анализ морфологии поверхности серпентина выявил наличие микротрещин и микросколов у краев отпечатков индентора (Рисунок 3.5, е), образующихся, по всей видимости, после снятия механической нагрузки (возможно, вследствие эффекта последействия (Носов, Деркаченко, 2003)).

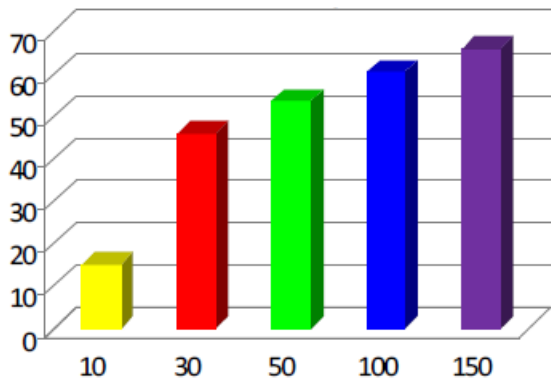
С увеличением продолжительности импульсного воздействия наблюдалось последовательное уменьшение микротвердости связующей массы кимберлитовой породы с 360 до 200 МПа ( $t_{\text{reat}} \approx 100 - 150$  с); в целом относительное снижение  $HV$  составило величину порядка 44%.



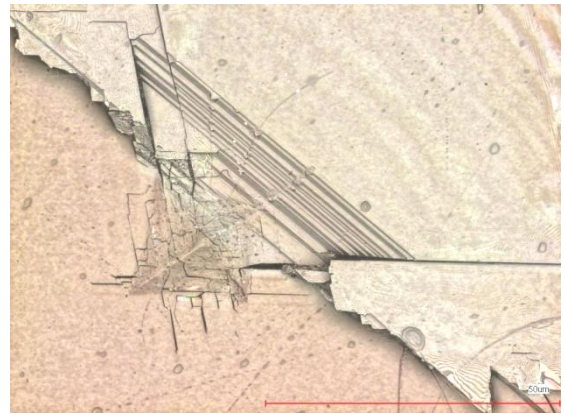
а



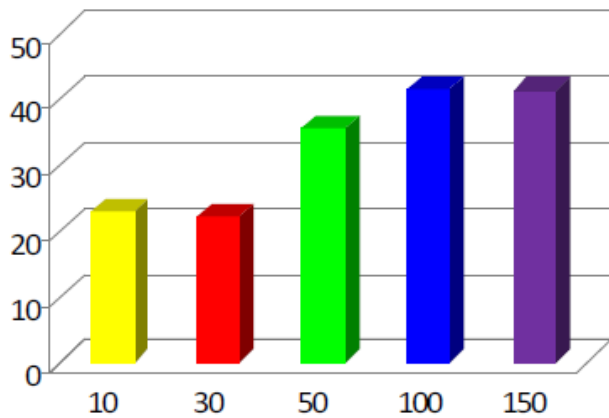
Г



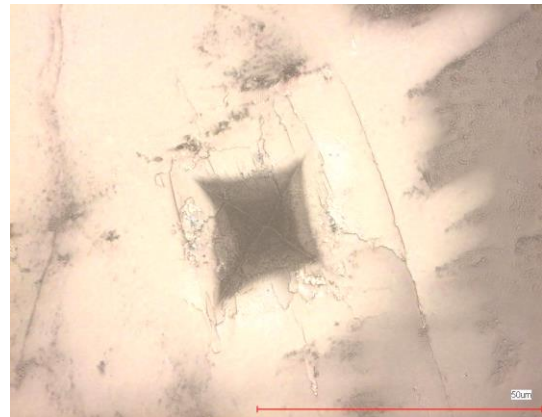
б



Д



в



е

Рисунок 3.5 – Относительное изменение микротвердости ( $\Delta HV_i / HV_{oi}$ , %) оливина (а), кальцита (б), серпентина (в) в зависимости от времени  $t_{treat}$  обработки МЭМИ; морфология отпечатков индентора (алмазной пирамидки Виккерса) на поверхности минералов (г)-(е); ЛКСМ, ширина окна сканирования  $\sim 100$  мкм

В отличие от результатов по влиянию ионизирующих излучений на механические свойства минералов (Шафев и др., 1973), 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 (Зельдович, Бугаченко, Франкевич, 1988), согласно которому (слабые) магнитные поля стимулирует спин-зависимый процесс распада химических связей в структуре поверхности твердых тел на микро- и наноуровне (Макара и др., 2008, 2013).

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.

### 3.4. Экспериментальное изучение влияния МЭМИ на донорно-акцепторные, электрофизические свойства и смачиваемость порообразующих минералов кимберлитов

#### 3.4.1. Исследование функционально-химического состава поверхности порообразующих минералов

Активность и «селективность» поверхности минерала в адсорбционных и химических взаимодействиях зависит от многих факторов, среди которых определяющую роль играет химическая и энергетическая неоднородность состава, структуры и свойств поверхности. Одним из подходов к исследованию структурно-химического состояния и физико-химических свойств поверхности твердого тела является оценка ее реакционной способности в донорно-акцепторных взаимодействиях на основе определения кислотно-основных свойств (Гаммет, 1972; Иконникова и др., 2011). В связи с этим, были проведены дополнительные исследования изменения функционально-химического состава поверхности кальцита и оливина при импульсных энергетических воздействиях.

Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (Нечипоренко, 2017) показано, что в исходном состоянии на поверхности *кальцита* преобладали бренстедовские кислотные центры с  $pK_{\alpha}=1,3$ ,  $q(pK_{\alpha})=55,4 \cdot 10^{-3}$  мкмоль/г, число центров с  $pK_{\alpha}=4,1$  и  $6,4$  на порядок меньше (Рисунок 3.6); также обнаружены электронодонорные центры основного льюисовского  $pK_{\alpha}=-4,4$ ,  $q(pK_{\alpha})=13,4 \cdot 10^{-3}$  мкмоль/г и бренстедовского  $pK_{\alpha}=12,8$ ,  $q(pK_{\alpha})=16,6 \cdot 10^{-3}$  мкмоль/г типов (Бунин и др., 2016).

В результате обработки МЭМИ в течение  $t_{\text{treat}} \sim 10$  с содержание бренстедовских основных центров с  $pK_{\alpha}=12,8$  снизилось более чем в два раза (Рисунок 3.6), следовательно, происходило *дегидроксилирование* поверхности минерала; также наблюдалось увеличение концентрации апротонных электронодонорных центров льюисовского типа с  $pK_{\alpha}=-4,4$  в  $\sim 1,3$  раза и



протонодонорных центров брэнстедовского типа с  $pK_{\alpha} = 1,3$  и  $pK_{\alpha} = 4,1$ . При увеличении продолжительности импульсного воздействия до  $t_{treat} \sim 100-150$  с наблюдался противоположный эффект – *гидроксильное* поверхности кальцита, о чем свидетельствовало увеличение содержания центров основного брэнстедовского типа с  $pK_{\alpha} = 12,8$  в 4,6–9,3 раза (Рисунок 3.6)) и снижение концентрации как основных льюисовских, так и кислотных брэнстедовских центров.

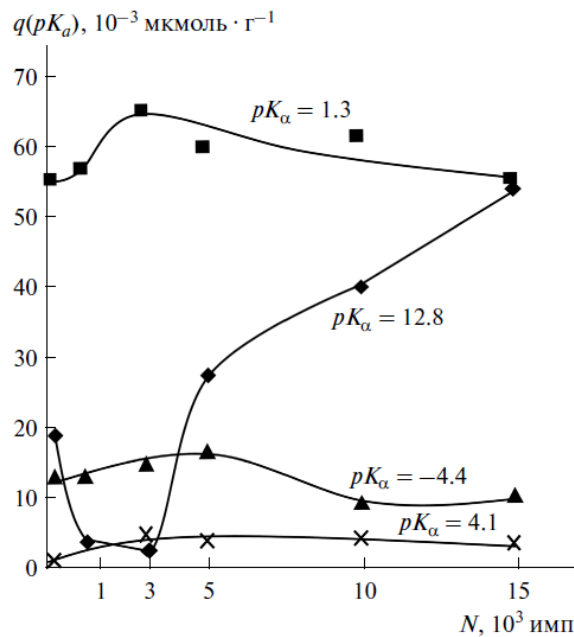


Рисунок 3.6 – Содержание центров адсорбции с  $pK_{\alpha} = -4,4; 1,3; 4,1; 12,8$  на поверхности кальцита в зависимости от дозы ( $N_{imp}$ ) электромагнитной импульсной обработки

Распределение активных центров на поверхности *оливина* в исходном состоянии и изменение числа (содержания) центров определенной силы,  $q(pK_{\alpha})$ , от продолжительности электромагнитной импульсной обработки (дозы излучения) представлены на рисунке 3.7. Поверхность образца в исходном состоянии (до обработки МЭМИ) представлена в основном сильнокислыми ( $pK_{\alpha} = 1,1$ ;  $q(pK_{\alpha}) = 44,1 \cdot 10^{-6}$  моль/г) и щелочными ( $pK_{\alpha} = 12,8$ ;  $q(pK_{\alpha}) = 31,18 \cdot 10^{-6}$  моль/г) центрами брэнстедовского типа (Рисунок 3.7, а). Число

центров нейтрального, слабощелочного и кислого характера  $pK_\alpha = 4,1; 1,3$  и  $8,8$  на три порядка меньше и составляет  $4,95 \cdot 10^{-9}$  моль/г,  $8,72 \cdot 10^{-9}$  моль/г и  $0,29 \cdot 10^{-9}$  моль/г соответственно.

Электромагнитная импульсная обработка в течение  $t_{treat} \leq 10$  с сопровождалась снижением концентрации основных центров Бренстеда с  $pK_\alpha = 12,8$  в  $\sim 1,6$  раза (с  $31,1 \cdot 10^{-6}$  моль/г до  $20,1 \cdot 10^{-6}$  моль/г) (Рисунок 3.7, б). Одновременно с этим наблюдался рост числа центров с  $pK_\alpha = 8,8$  (с  $0,29 \cdot 10^{-9}$  моль/г до  $7,38 \cdot 10^{-9}$  моль/г) и  $pK_\alpha = 4,1$  (с  $4,95 \cdot 10^{-6}$  моль/г до  $6,35 \cdot 10^{-6}$  моль/г). При увеличении продолжительности электроимпульсной обработки происходил последовательный рост числа центров с  $pK_\alpha = 12,8$  и  $8,8$  в  $2,1-2,6$  и  $1,2-1,4$  раза соответственно (Рисунок 3.7, б). Таким образом, изменение кислотно-основных свойств оливина вызвано усилением донорных свойств поверхности при  $t_{treat} \leq 10$  с и усилением акцепторных (кислотных) свойств поверхности при увеличении времени импульсных энергетических воздействий.

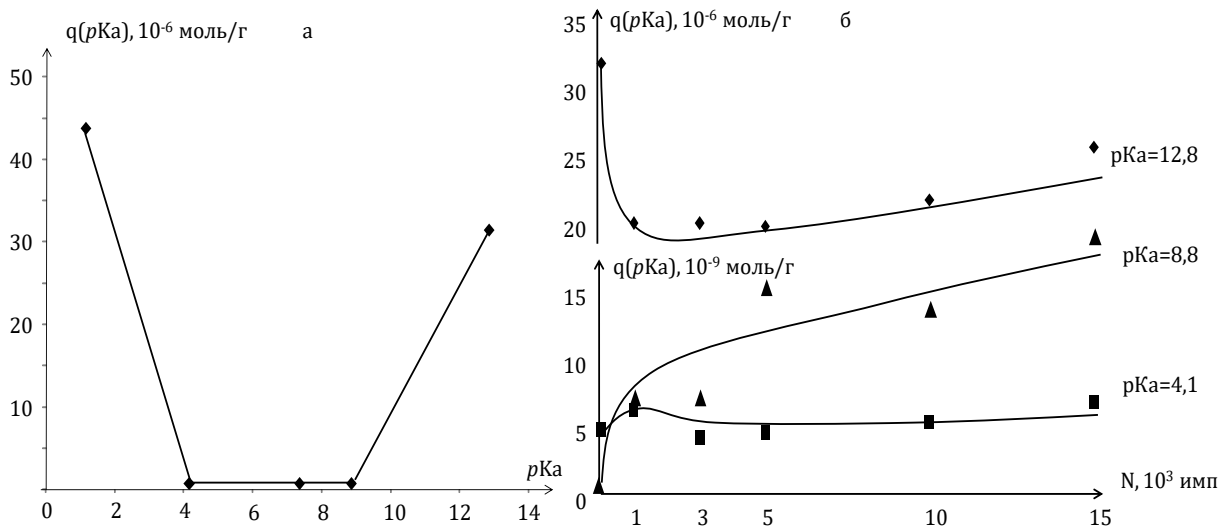


Рисунок 3.7 – Распределение центров адсорбции по величине  $pK_\alpha$  на поверхности оливина (а) и зависимость содержания активных центров с  $pK_\alpha = 4,1; 8,8$  и  $12,8$  от числа МЭМИ (б)

Анализ полученных для *серпентина* данных показал, что содержание Льюисовских основных ( $pK_{\alpha} = -4,4$ ), а также кислотных, нейтральных и основных центров Бренстеда с  $pK_{\alpha}$ :  $1 < pK_{\alpha} < 13$  не зависело от продолжительности электромагнитного импульсного воздействия.

Полученные результаты спектроскопических и физико-химических исследований согласуются с данными по изменению *краевого угла смачивания* поверхности породообразующих минералов в условиях импульсных энергетических воздействий.

### 3.4.2. Влияние МЭМИ на смачиваемость (гидрофильно-гидрофобный баланс) поверхности минералов

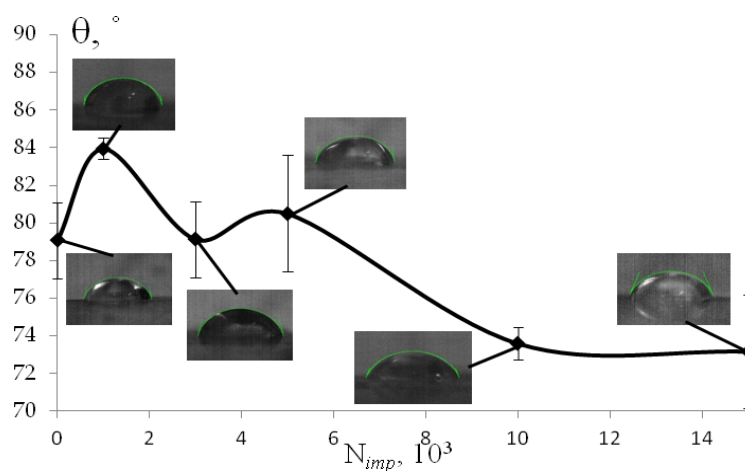
Изменение гидрофильно-гидрофобного баланса (и, предположительно, флотационной активности (Годэн, 1959)) минералов оценивали по изменению краевого угла смачивания ( $\theta^{\circ}$ ) поверхности минеральных аншлифов водой.

При обработке МЭМИ образцов *кальцита* в течение  $t_{\text{treat}} \leq 10$  с ( $N_{\text{imp}} \sim 10^3$ ) наблюдалось незначительное (на  $\sim 4-5\%$ ) увеличение величины краевого угла с  $79^{\circ}$  до  $84^{\circ}$  (Рисунок 3.8, а). С ростом дозы электромагнитного излучения  $N_{\text{imp}}$  до  $10^4$  и  $1,5 \times 10^4$  ( $t_{\text{treat}} = 100$  и  $150$  с) происходило последовательное уменьшение гидрофобных свойств поверхности минерала (повышение гидрофильных свойств и, предположительно, снижение флотационной активности кальцита): краевой угол уменьшился на  $\sim 9,5-9,7\%$  по сравнению с исходным (без воздействия МЭМИ) значением (с  $79,1^{\circ} \pm 2,0^{\circ}$  до  $73,6^{\circ} \pm 0,9^{\circ}$ ).

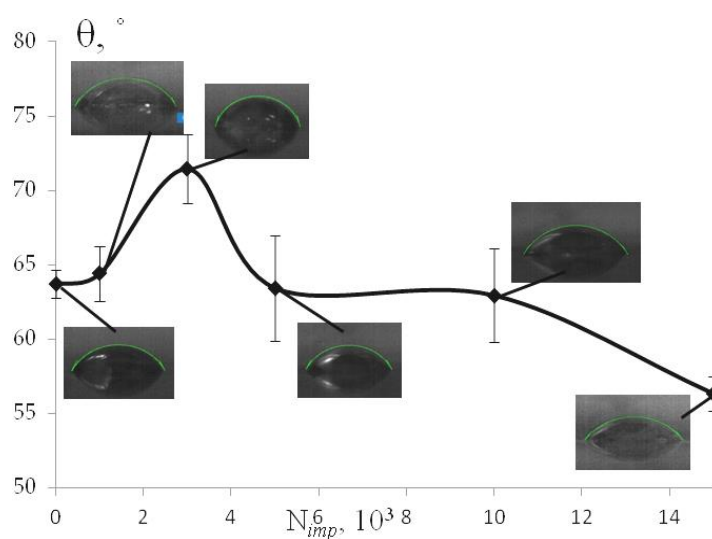
Для *оливина*, так же как и для кальцита, происходило увеличение гидрофобности поверхности при кратковременных импульсных воздействиях (угол смачивания увеличился на  $5,5\%$  при  $t_{\text{treat}} = 30$  с; с  $63,7^{\circ} \pm 1,0^{\circ}$  до  $71,4^{\circ} \pm 2,3^{\circ}$ ; (Рисунок 3.8, б) и снижение гидрофобных свойств минерала с увеличением времени обработки (уменьшение угла смачивания на  $5,8\%$  при  $t_{\text{treat}} = 150$  с;  $63,7^{\circ} \pm 1,0^{\circ}$  до  $56,3^{\circ} \pm 1,6^{\circ}$ ).

Для *серпентина* существенных однозначных изменений смачиваемости поверхности в результате обработки МЭМИ не наблюдалось ((Рисунок 3.8, в): максимальное относительное изменение краевого угла смачивания (в сторону увеличения – с  $51,3^\circ \pm 1,2^\circ$  до  $54,4^\circ \pm 1,6^\circ$ ) составило  $\sim 6\%$  при  $t_{treat} = 150$  с.

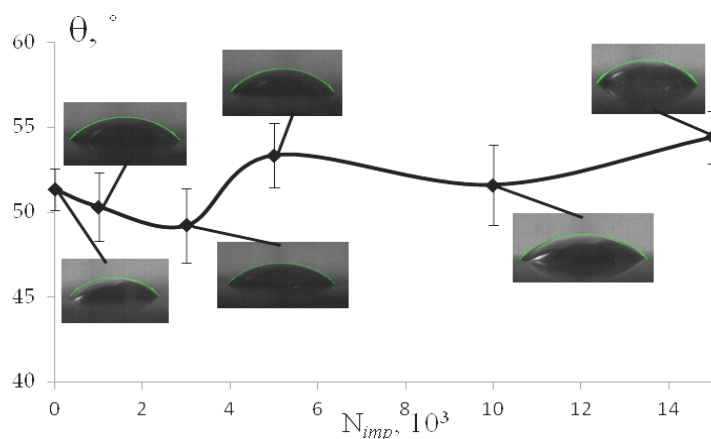
В целом для породообразующих минералов кимберлита установлен эффект нелинейного изменения краевого угла смачивания в условиях импульсных энергетических воздействий ((Рисунок 3.8). В результате кратковременной импульсной обработки ( $t_{treat} = 10 - 30$  с) кальцита и оливина вследствие дегидроксилирования поверхности минералов происходило незначительное увеличение гидрофобных свойств. Однако, с увеличением  $t_{treat}$  до 100–150 с вследствие гидроксилирования поверхности происходило изменение гидрофильно-гидрофобного баланса в сторону повышения гидрофильных свойств минералов.



а



б



в

Рисунок 3.8 – Изменение краевого угла смачивания: кальцита (а), оливина (б), серпентина (в) в результате обработки МЭМИ

### 3.4.3. Изменение электрокинетического потенциала минералов в условиях импульсных энергетических воздействий

В дисперсных системах при наличии на границе раздела фаз двойного электрического слоя (ДЭС) при отрыве части диффузного слоя на плоскости скольжения возникает электрокинетический (дзета-) потенциал (Адамсон, 1979; Шпак и др., 2005).

Дзета-потенциал ( $\zeta$ ) минералов отражает поведение поверхности частиц в присутствии водного раствора и дает информацию о характере и диссоциации активных (функциональных) групп, полярности, гидрофильности (гидрофобности) поверхности твердого тела, а также о химической природе исследуемого образца и сорбции воды или ионов. Знак и величина электрокинетического потенциала зависят от многих параметров изучаемого образца и раствора, таких как рН, концентрация ионов, валентность и размер, температура, свойства поверхности минерала, скорость движения фаз, вязкость, толщина диффузного слоя и, как следствие, гидратированность поверхности (Шпак и др., 2005).

Кальцит имеет островную структуру, состоящую из групп  $\text{CO}_3^{2-}$  и катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , расположенных по ромбоэдру в элементарной ячейке, которые являются потенциал определяющими ионами для данного минерала. Для определения дзета-потенциала кальцита, важно учитывать, что, во-первых, кальцит растворим в воде и ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в зависимости от рН либо уходят в раствор, либо располагаются на поверхности минерала, во-вторых, углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) содержащийся в воздухе может взаимодействовать с раствором и влиять на рН и концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  и, в третьих, гидратированная поверхность кальцита содержит ионы  $>\text{CO}_3\text{H}^0$  и  $>\text{CaOH}^0$ , которые также влияют на поверхностный заряд минерала. Исследования, проведенные в работе (FENG et.al, 2013) показывают, что для большинства образцов природного кальцита дзета-потенциал отрицателен во всем диапазоне рН (Рисунок 3.9, а).

Серпентин представляет собой слоистый силикатный минерал, который состоит из чередования слоев: каждый слой состоит из одного октаэдрического слоя оксида магния и одного силикатного тетраэдрического слоя (Рисунок 3.4, в). В результате растворения ионы гидроксила магния ( $Mg(OH)^+$ ) отделяются от поверхности серпентина, что определяет его поверхностный заряд (Mahrouqi, Vinogradov, Jackso, 2016). Таким образом, инконгруэнтное растворение ионов с поверхности серпентина является основным механизмом развития заряда минералов данной группы, причем, чем больше содержание магния во внешнем слое, тем выше положительный заряд. Поверхность носит положительный заряд в широком диапазоне рН (Рисунок 3.9, б) в результате повышенного содержания  $Mg^{2+}$  по отношению к  $Mg(OH)^+$  в октаэдрическом слое Mg-O.

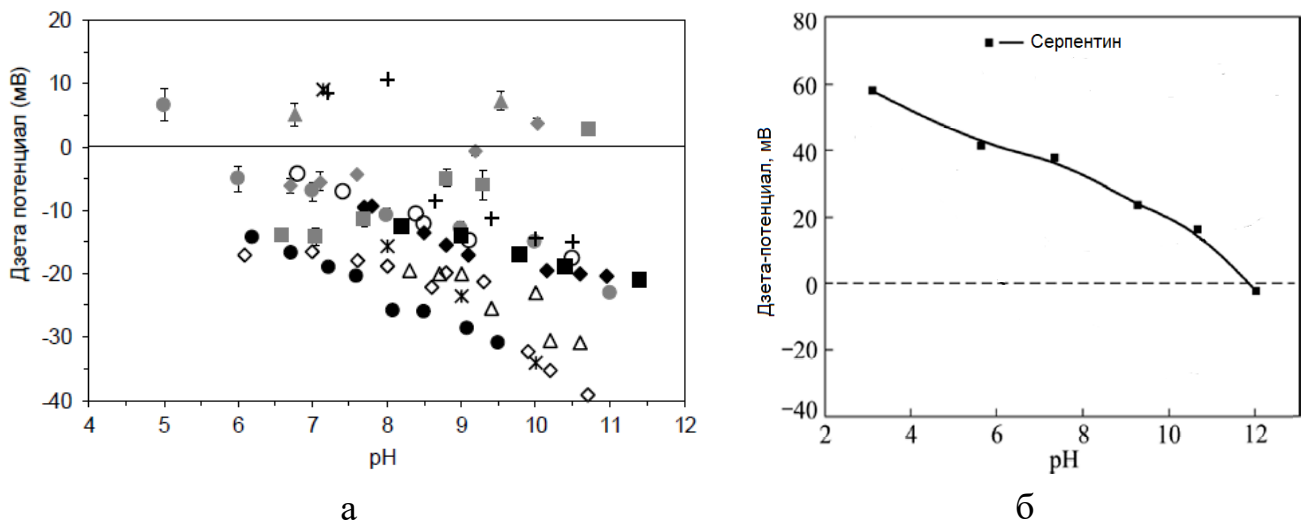


Рисунок 3.9 – Дзета потенциал минералов как функция рН для кальцита (а) (FENG et.al, 2013), серпентина (б) (Mahrouqi, Vinogradov, Jackso, 2016)

Оливин является силикатом с островной структурой, состоящей из изолированных тетраэдров  $SiO_4^{4-}$  и катионов  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  в шестерном окружении кислородных ионов (Рисунок 3.3, в). Для оливина ионами определяющими величину электрокинетического потенциала являются  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $SiO_4^{4-}$ . Растворение оливина в водной среде протекает с образованием ионов  $Mg^{2+}$ , которое приводит к селективному удалению ионов  $Mg^{2+}$  с поверхности оливина, а

также гидролизу силикатных групп. Как было показано в (Crundwell, 2014) электрокинетический потенциал оливина зависит от концентрации на поверхности ионов  $Mg^{2+}$  и имеет отрицательный заряд, который практически не зависит от pH среды.

С целью изучения влияния наносекундных электромагнитных импульсов на электроповерхностные свойства породообразующих минералов кимберлита исследовали изменение  $\zeta$  минералов в зависимости от длительности обработки МЭМИ в диапазоне изменения  $t_{treat}$  от 10 до 150 с (Таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Изменение электрокинетического потенциала породообразующих минералов кимберлита при воздействии МЭМИ

МЭМИ, $t_{обр}, c$	Дзета-потенциал, мВ		
	оливин	серпентин	кальцит
0	-11,2	17,6	-17,2
10	-13,1	17,4	-18,5
30	-7,39	13,3	-21,9
50	-10,4	19,1	-18,0
100	-5,4	18,0	-14,4
150	-10,9	18,7	-14,8

Для минералов кимберлита (кальцита, оливина и серпентина) установлен эффект немонотонного изменения электрокинетического потенциала от  $t_{treat}$  (Таблица 3.2, Рисунок 4.16).

Электрокинетический потенциал **оливина** имел склонность к уменьшению в области отрицательных значений с увеличением времени импульсного воздействия от  $-11,2$  мВ в исходном (без обработки МЭМИ) до  $-5,4$  мВ ( $t_{treat} = 100$  с), максимальное относительное изменение потенциала составило 52%. Выявлено, что при кратковременной обработке ( $t_{treat} \sim 10$  с) дзета-потенциал оливина возрастал в области отрицательных значений, что может быть обусловлено процессом дегидроксилирования поверхности. При увеличении



времени электроимпульсного воздействия до  $t_{treat} \geq 30$  с наблюдалось снижение электрокинетического потенциала, что может быть связано с гидроксигированием поверхности частиц оливина.

Для *серпентина* в целом в увеличением  $t_{treat}$  установлен незначительный рост  $\zeta$  в области положительных значений с 17,6 мВ до 19,1 мВ ( $t_{treat} = 50$  с) и 18,7 мВ ( $t_{treat} = 150$  с). Однако, в результате кратковременной импульсной обработки ( $t_{treat} = 30$  мВ) наблюдалось заметное снижение величины дзета-потенциала минерала до 13,3 мВ, т.е. на 24,4%. Такое поведение электрических свойств минерала может быть обусловлено *стадийным* характером изменения фазового состояния поверхности серпентина в результате воздействия МЭМИ (Рисунок 3.4), а именно, снижением доли (ат. %) трехвалентного кремния  $Si^{3+}$  и увеличением атомной концентрации кремния в четырехвалентном состоянии  $Si^{4+}$  в результате кратковременной импульсной обработки и снижением атомной концентрации кремния  $Si^{4+}$  и одновременно уменьшением поверхностной концентрации атомов кислорода, связанного в состояние Si–O–Mg, на поздних стадиях воздействия.

В результате обработки МЭМИ в течение 10-150 с электрокинетический потенциал кальцита уменьшается в области отрицательных значений от -17,23 до -14,8 мВ. При этом для кальцита наблюдается значительное повышение величины  $\zeta$ -потенциала в результате кратковременной обработки ( $t_{обп} \leq 30$  с). Данный факт связан с увеличением донорных свойств поверхности минерала и ее дегидроксигированием. При увеличении продолжительности импульсного воздействия до  $t_{обп} \sim 50-150$  с наблюдается противоположный эффект – гидроксигирование поверхности кальцита и как следствие понижение электрокинетического потенциала в области отрицательных значений.

### Выводы к главе 3

В главе 3 исследовали механизм изменения структурно-химических, электрических, физико-химических и механических (микротвердости) свойств порообразующих минералов кимберлитов (оливина, серпентина и кальцита) при нетепловом воздействии высоковольтных наносекундных импульсов (МЭМИ).

В результате импульсных энергетических воздействий на поверхности порообразующих минералов произошли следующие стимулированные электрическим полем структурно-химические преобразования:

- по данным аналитической электронной микроскопии (РЭМ–РСМА) поверхностные изменения серпентина и оливина представлены следами незавершенных электрических пробоев (при  $t_{treat} \cong 10–100$  с) в местах скопления металлсодержащих фаз, а для кальцита – трещинами транскристаллитного и интеркристаллитного характера, распространение которых приводило к образованию (при  $t_{treat} \cong 30–50$  с) микрокристаллических фрагментов (микровыколов);

- методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и адсорбционно-фотометрического анализа (индикаторный метод) установлены основные механизмы и стадии процесса структурно-химических преобразований поверхности порообразующих минералов:

- 1) начальная стадия ( $t_{treat} \leq 10$  с) – процесс разупорядочения структуры поверхности *серпентина*, характеризующийся переходом атомов кремния из валентного состояния  $Si^{3+}$  в состояние  $Si^{4+}$ , предположительно, вследствие эффекта межслоевой или структурной высоковольтной поляризации минерала и воздействия на минеральную поверхность активных продуктов излучения плазмы искрового разряда ( $O_3$  и  $H_2O_2$ );

- 2) промежуточная стадия электроимпульсного воздействия при  $t_{treat} \cong 30–50$  с – дегидроксилирование поверхности *кальцита* и *оливина*, вызывающее увеличение гидрофобности их поверхности и незначительное снижение гидрофобных свойств поверхности *серпентина*.

3) стадия интенсивной электроимпульсной обработки при  $t_{\text{treat}} \cong 50 - 150$  с – деструкция (расслоение) структуры поверхности *серпентина* с уменьшением концентрации атомов кислорода и кремния в четырехвалентном состоянии  $\text{Si}^{4+}$ , вызывающая повышение гидрофобности поверхности минерала, и гидроксילирование поверхности *оливина* и *кальцита*, обуславливающее снижение гидрофобности их поверхности.

Электроимпульсная обработка ( $t_{\text{treat}} \leq 30$  с) природных минералов-диэлектриков вызывала контрастное (разнонаправленное) изменение электрических свойств минеральных частиц, а именно, – снижение абсолютного значения электрокинетического потенциала оливина и серпентина и рост дзета-потенциала кальцита. С увеличением дозы электромагнитного излучения ( $t_{\text{treat}} \geq 50$  с) происходило снижение  $\zeta$ -потенциала оливина и кальцита вследствие изменения функционально-химического состава поверхности минералов и повышение  $\zeta$ -потенциала серпентина из-за образования структурных дефектов в поверхностном слое.

Нетепловое воздействие МЭМИ приводило к разупрочнению поверхностного слоя и уменьшению микротвердости породообразующих минералов в целом на 40–66%. Максимальное относительное изменение (уменьшение) микротвердости составило для оливина 62%, кальцита – 66%, серпентина – 42%, связующей массы кимберлитовой породы на 44%.

Полученные результаты показали принципиальную возможность использования импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности разупрочнения породообразующих минералов кимберлитов, обеспечения сохранности кристаллов алмазов в процессах измельчения руд за счет сокращения времени пребывания кимберлитовой породы в мельницах самоизмельчения, направленного изменения физико-химических и электрических свойств поверхности природных минералов-диэлектриков.

## **ГЛАВА 4. ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ, СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ПРИ НЕТЕПЛОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ**

В данной главе представлены результаты комплексных исследований механизма направленного изменения структурно-химического состояния (фазового состава) и электрических свойств поверхности, гидрофобности и флотационных свойств природных и синтетических алмазов в условиях воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения для оценки эффективности использования МЭМИ в процессах обогащения алмазосодержащих руд.

### **4.1. Анализ дефектных центров в алмазах по данным ИК-фурье-спектроскопии**

В настоящее время известно около 500 оптически активных центров в алмазах, причем это число включает в себя *все* оптически активные дефекты (Екимов и др., 2017). В большинстве алмазов кимберлитового типа, доминирует азот в А-форме (Рисунок 1.1, б). А–центры представляют собой пару смежных, замещающих углерод атомов азота (Davies G., 1976). Они проявляются в ИК-спектрах алмазов в виде системы линий 480, 1100, 1212, и 1282 (главный максимум)  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, эти центры фиксируются в спектрах УФ-поглощения алмазов (линии 330,2 и 315,6 нм), а также в видимой области спектра. По данным Е.В.Соболева (Соболев и др., 1971) в кристаллах с содержанием азота 1000 at. ppm и выше голубая фотолюминесценция практически отсутствует.

По характеру ИК-спектров изученные в диссертации природные технические алмазы представлены исключительно типом Ia; безазотные разновидности

(тип Па) не обнаружены. ИК-спектры алмазов включали несколько систем спектральных линий (Рисунок 4.1, 4.2). Полосы поглощения в области 1900–2600  $\text{см}^{-1}$  обусловлены собственными колебаниями кристаллической решетки алмаза (Бокий и др., 1986). Согласно работе (Казицына, Куплетская, 1971), система линий 2860, 2930 и 2960  $\text{см}^{-1}$  связана с колебаниями  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ - групп алифатических структур (предельные углеводороды или их фрагменты). Поскольку эти линии присутствуют даже в спектре бесцветного прозрачного осколка кристалла без видимых поверхностных загрязнений (Приложение А, № 7), можно предположить наличие углеводородных фаз, содержащихся внутри кристалла.

Широкая диффузная полоса с максимумом  $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$  и сопряжённая с ней линия  $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 4.1, 4.2) связаны с поглощением ОН-групп, по всей видимости, входящих в состав адсорбированной воды (Казицына, Куплетская, 1971). Молекулы воды могут входить как в состав минеральных фаз, выполняющих каверны и трещины на поверхности кристаллов алмаза, так и, подобно углеводородам, находится внутри кристалла. Группа линий в области 3700–3600  $\text{см}^{-1}$ , вероятно, связана с примесями глинистых минералов (Плюснина, 1967), заполняющих совместно с оксидами железа каверны, трещины и другие углубления на поверхности кристаллов.

ИК-спектры проанализированных кристаллов алмазов (Рисунок 4.1, 4.2) фиксируют наличие азота в формах А (линии 480 и 1282  $\text{см}^{-1}$ ) и В (линии 1010 и 1175  $\text{см}^{-1}$ ), микродвиговых В2-дефектов (линия  $\sim 1365$ –1375  $\text{см}^{-1}$ ), структурной примеси водорода, проявляющейся в виде узких пиков 1405 и 3107  $\text{см}^{-1}$ . Концентрация азота в А-форме в изученных алмазах варьирует в широких пределах от 50 до 1800 at.ppm. Содержание азота в форме В меняется от 23 до 773 at.ppm, а в одном образце достигает 1103 at.ppm. Концентрация плейтлетс весьма значительна и достигает значений 30,6  $\text{см}^{-1}$  (условных единиц). Содержание водорода (Н), напротив, относительно невелико и не превышает 5,2  $\text{см}^{-1}$ .

По распределению азотных центров кристаллы разделялись на две группы (Таблица 4.1). К первой относились преимущественно тёмноокрашенные высокоазотные индивиды (Приложение А, № 1, 2, 5, 6, 10, 11, 12, 14, 17) с общим содержанием структурно связанного азота  $>1100$  at. ppm и долей азота в агрегированной форме –  $\%N_{(B)} < 30$  от суммарной концентрации примеси. Алмазы первой популяции в основном представлены целыми монокристаллами и сростками кристаллов, многие из которых малопрозрачные и имеют темную окраску (Рисунок 4.1 а, б). Значительная часть алмазов высокоазотной популяции относилась к V и VII разновидностям по Ю.Л.Орлову (Орлов, 1973).

Таблица 4.1 – Усредненные концентрации структурных дефектов в основных популяциях алмазов участка Булкур

Вид популяции	NA + NB, at. ppm	NB, %	Плейтелетс, отн. ед.	H, отн. ед.
I	1411±77	28	8,1±0,6	1,4±0,2
II	420±158	50	3,5±2,3	0,3±0,2

Вторая группа кристаллов (Приложение, Таблица 1, № 3, 4, 7, 8, 9, 13, 15, 16, 18, 20) представлена в основном бесцветными среднеазотными кристаллами с общим количеством примеси 200–980 at. ppm и относительно повышенной долей азота в агрегированной форме (в среднем  $48 \pm 16\%$  от суммарной концентрации примеси). Алмазы среднеазотной популяции представлены преимущественно обломанными и расколотыми додекаэдроидами и осколками кристаллов (Рисунок 4.2 а, б). Для алмазов среднеазотной популяции характерно наличие сине-голубой люминесценции в УФ-области, которая обусловлена присутствием N3-центров, представляющих собой три азотных атома в комбинации с вакансией. Следует отметить, что люминесцировали не все изученные алмазы среднеазотной популяции, а только прозрачные с малым количеством включений.

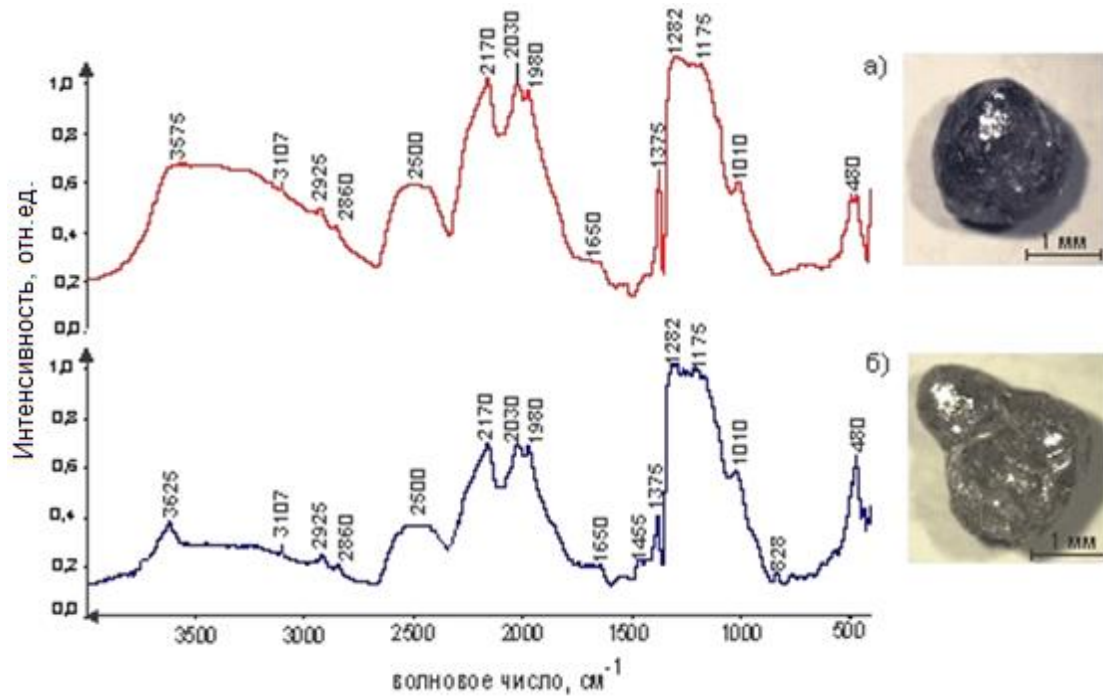


Рисунок 4.1 – Характерный вид (а), (б) и ИК-спектры алмазов высокоазотной популяции

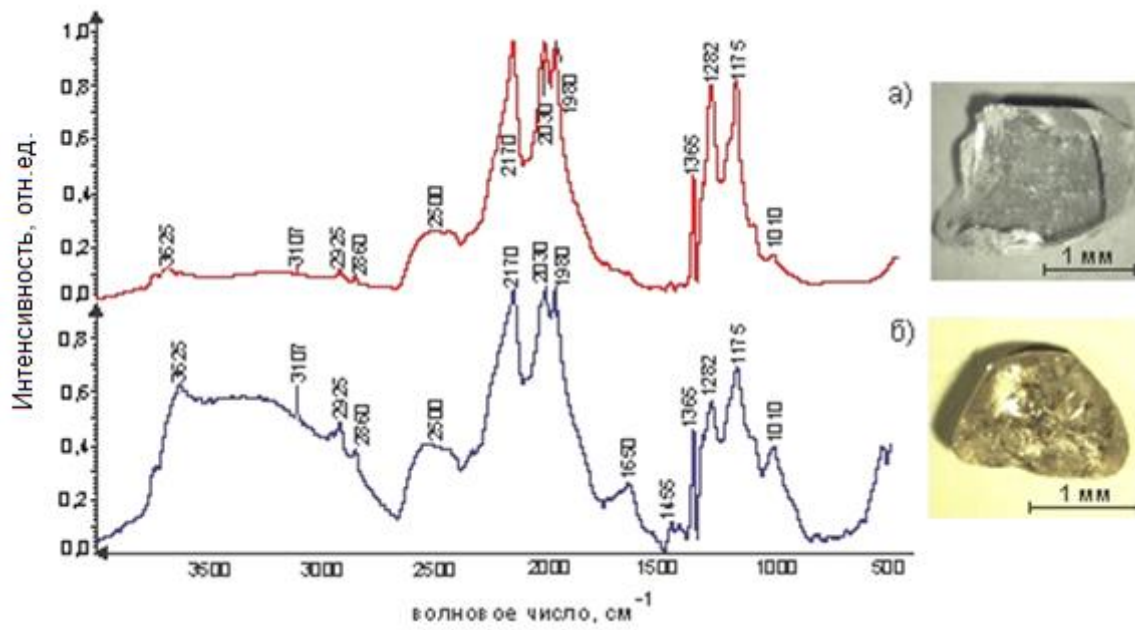


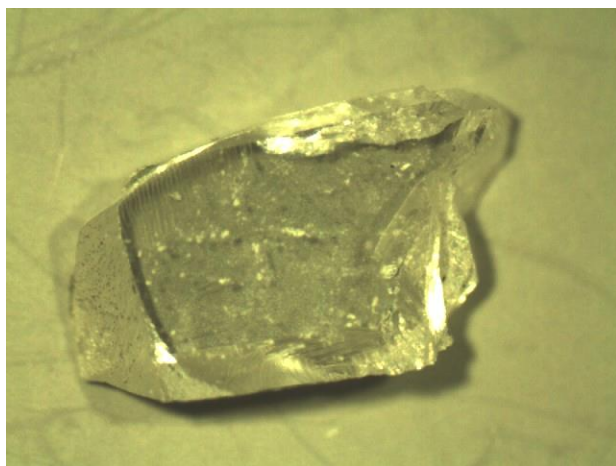
Рисунок 4.2 – Характерный вид (а), (б) и ИК-спектры алмазов среднеазотной популяции

## 4.2. Экспериментальное обоснование механизма электрического разрушения (деструкции) минеральных пленок на поверхности алмазов

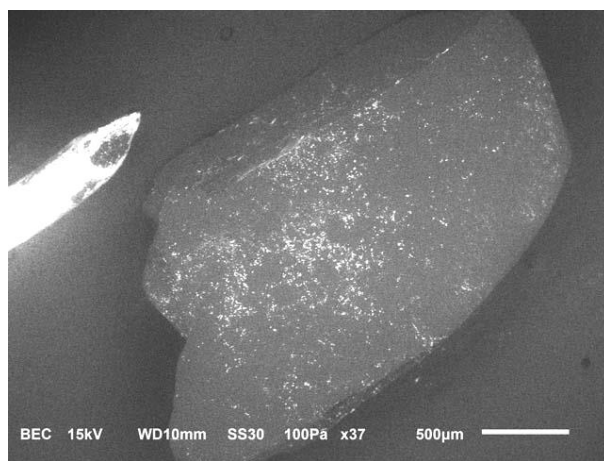
*Аналитическая электронная микроскопия.* По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ, микроскоп Jeol) на поверхности кристалла алмаза плоскогранной формы среднеазотной популяции (Приложение А, № 7, Рисунок 4.3, а) в исходном (без энергетических воздействий) состоянии наблюдались минеральные образования, по всей видимости, автономных (Тауссон, 2009) фаз с дискретным, неравномерным характером распределения по поверхности кристалла (Рисунок 4.3, б-г) и микро- нанопористой структурой минерального вещества образований (Рисунок 4.3, в, г).

В результате электромагнитной импульсной обработки алмазного кристалла в течение  $t_{\text{treat}} = 30$  с ( $N_{\text{imp}} \cong 3 \times 10^3$ ) наблюдалось отделение от поверхности алмаза фрагментов вторичных минеральных фаз размером от 40 до 100 мкм (Рисунок 4.4 а, б), предположительно, сульфата кальция и оксидов (гидроксидов) железа (Рисунок 4.4, в).

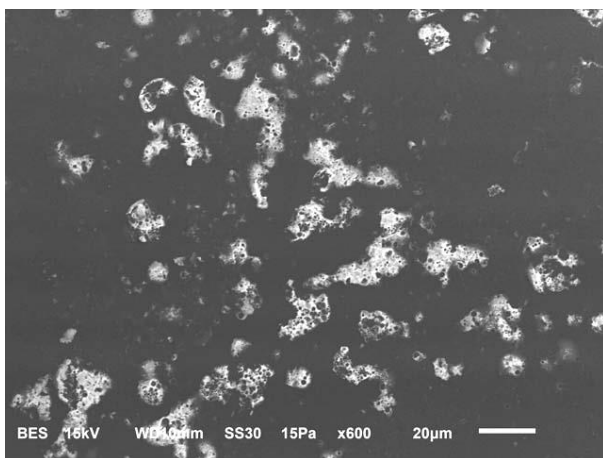




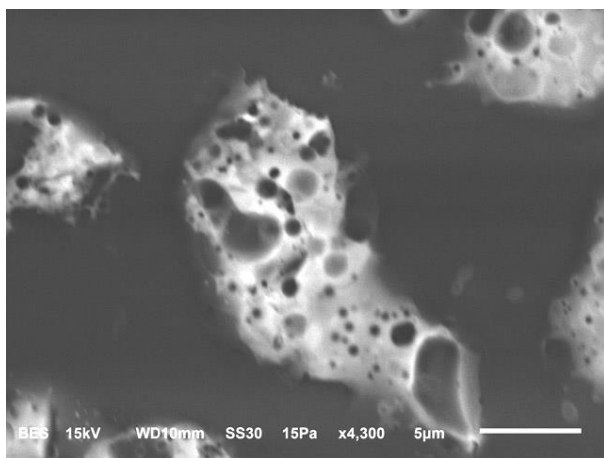
а



б



в



г

Рисунок 4.3 – Общий вид кристалла в исходном состоянии (а) (ОМ) и минеральные образования на поверхности алмаза среднеазотной популяции (б) – (е) (РЭМ, JEOL JSM-6610LV)

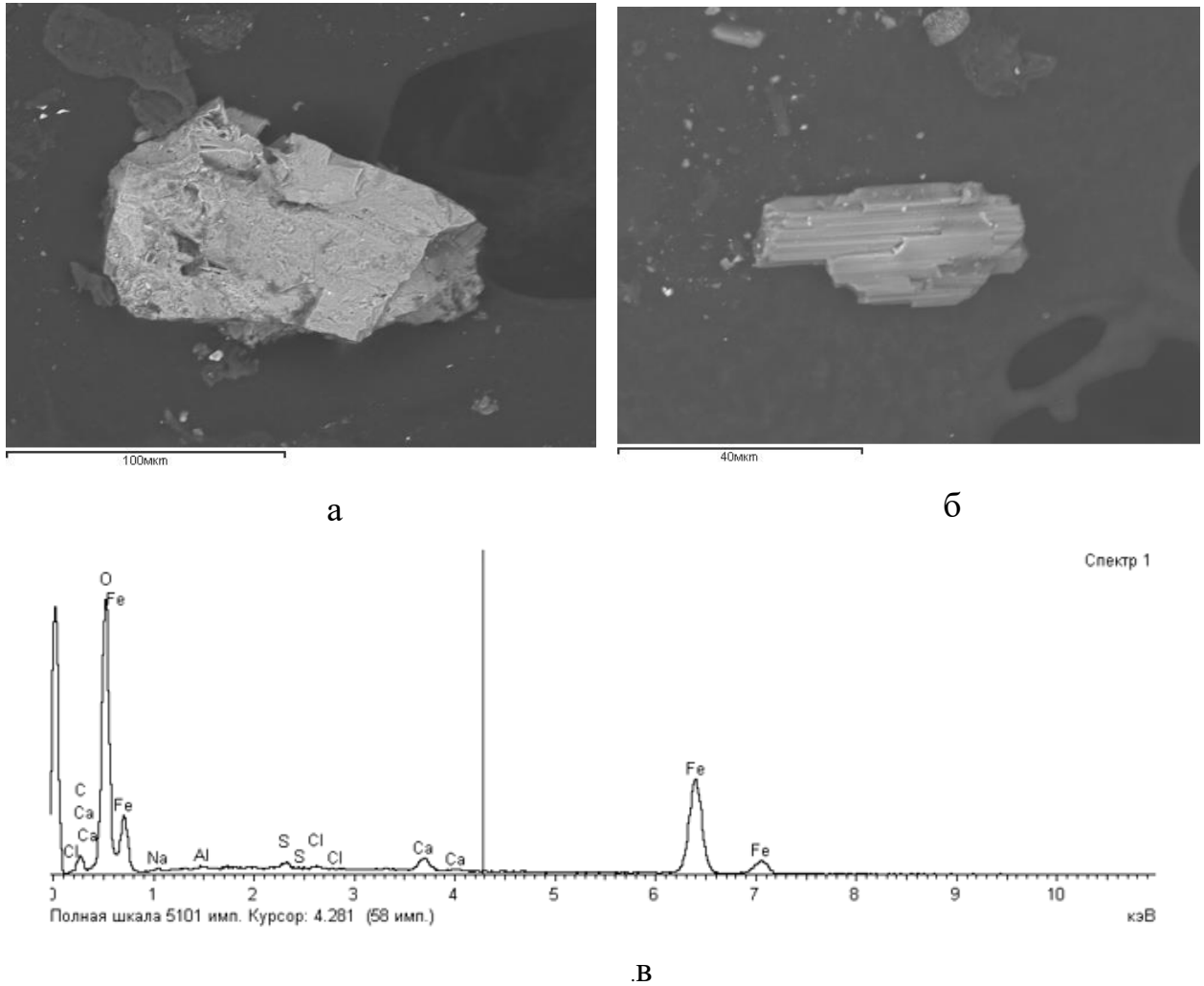


Рисунок 4.4 – Фрагменты вторичных минеральных фаз, отделившиеся от поверхности алмаза в результате обработки МЭМИ в течение  $t_{\text{reat}} = 30$  с (а), (б) (РЭМ–РСМА, аналитический электронный микроскоп LEO 1420VP–EDX Oxford INCA Energy 350); рентгеновский спектр от фрагментов (в)

**ИК-фурье-спектроскопия.** В результате нетеплового воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения на образцы природных алмазов с увеличением продолжительности электроимпульсной обработки наблюдали последовательное и существенное изменение спектральных характеристик (ИК-спектров) кристаллов (Рисунок 4.5). Установленные изменения наиболее отчетливо проявлялись у кристаллов, имеющих на поверхности минеральные плёнки оксидов железа, примазки глинистых минералов и другие примеси, обусловленные длительным нахождением алмаза в экзогенных обстановках.

Практически все изученные образцы, на поверхности которых обнаружены фазовые примеси, содержащие углеводородные и ОН-группы, лишились этих примесей в результате воздействия электромагнитных импульсов. Так, при  $t_{treat} \geq 30$  с в ИК-спектре кристалла № 17 (Приложение А) резко уменьшились интенсивности спектральных линий  $2918\text{ см}^{-1}$ ,  $2849\text{ см}^{-1}$  и полосы  $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ , обусловленных примесями углеводородов и молекулами воды (адсорбированной и в составе глинистых минералов) соответственно (Рисунок 4.5).

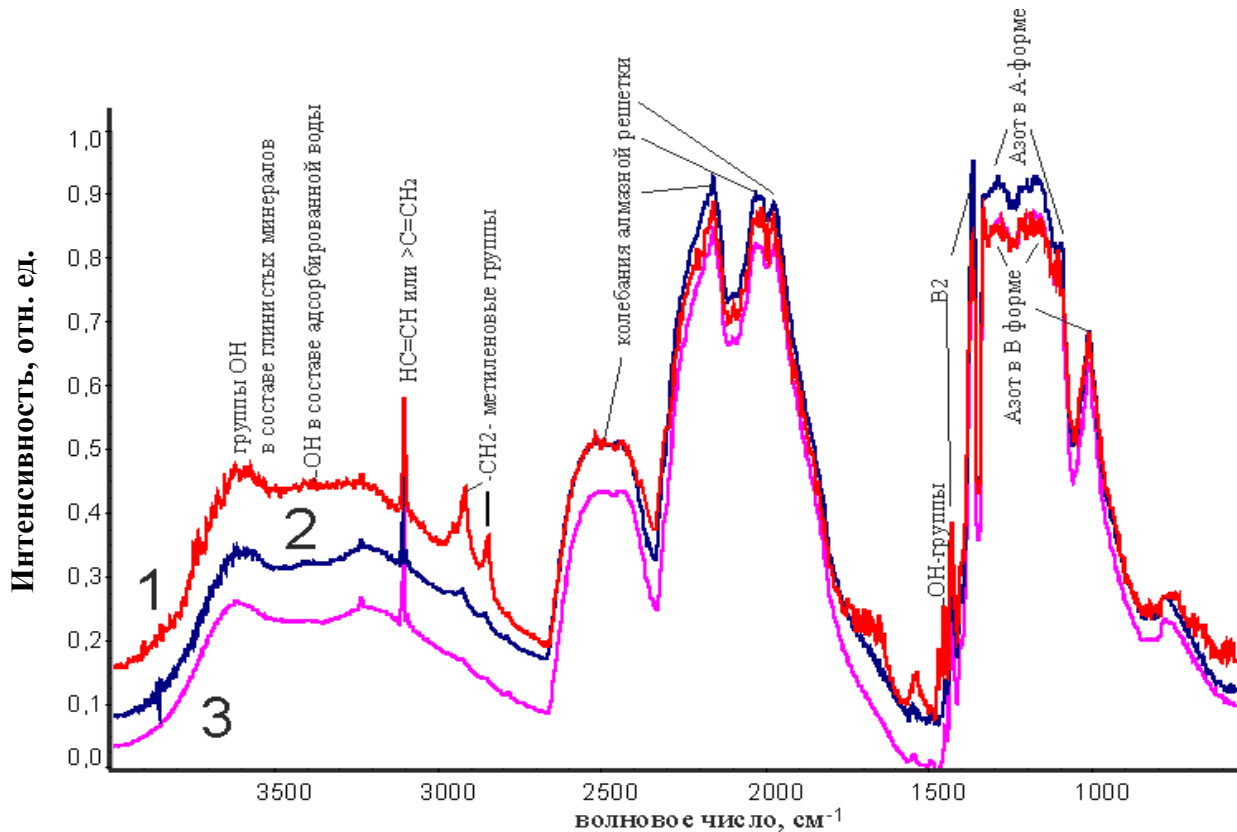


Рисунок 4.5 – ИК-спектры кристалла алмаза № 17 до (1) и после (2), (3) обработки МЭМИ в течение  $t_{treat}$  30 с (2) и 50 с (3)

В работах (Коваленко, 2016; Чантурия др., 2017) научно обоснован *механизм термомеханической деструкции* поверхностных минеральных фаз, а в (Коваленко, 2016) предложен способ термического воздействия на пульпу, обеспечивающий удаление гидрофильных образований с поверхности кристаллов алмазов. В случае термического воздействия на природную гетерогенную минеральную систему "алмаз – минеральное образование" разрушение

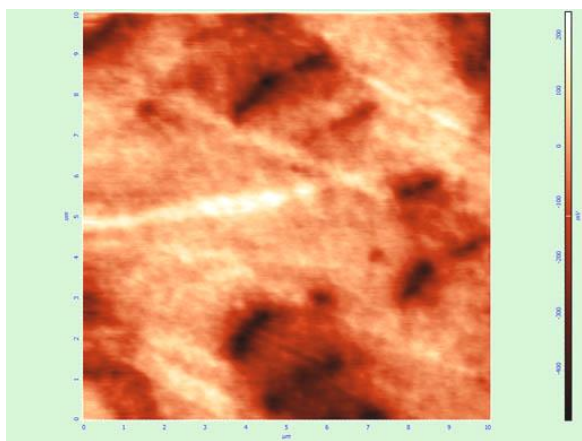
поверхностных микро- и наноразмерных фаз достигается как за счет различий коэффициентов теплового расширения минеральных пленок и алмазов, так и в результате химического воздействия жидкой фазы пульпы при повышенной температуре на минеральные образования на поверхности кристалла алмаза.

При нетепловом воздействии мощных (высоковольтных) наносекундных электромагнитных импульсов возможным *механизмом электрического разрушения* (деструкции) тонких гидрофильных минеральных пленок на поверхности алмазов является процесс, подготавливающий образование проводящего канала электрического пробоя и собственно пробой диэлектрической пленки из-за протекания тока высокой плотности  $\sim 10^7$  А/см<sup>2</sup> (Закревский и др., 2005). Данный процесс обусловлен интенсивной *инжекцией* носителей заряда (электронов) из металлических электродов генератора импульсов (и электронов, образующихся в межчастичных разрядах) в тонкую диэлектрическую пленку и массивную подложку в виде кристалла алмаза (минерала с низкой электрической проводимостью) в условиях воздействия электрических полей высокой напряженности ( $10^7 - 10^9$  В/м), захватом электронов глубокими ловушками и *образованием объемного заряда* (Закревский и др., 2005) в системе "алмаз – минеральное образование".

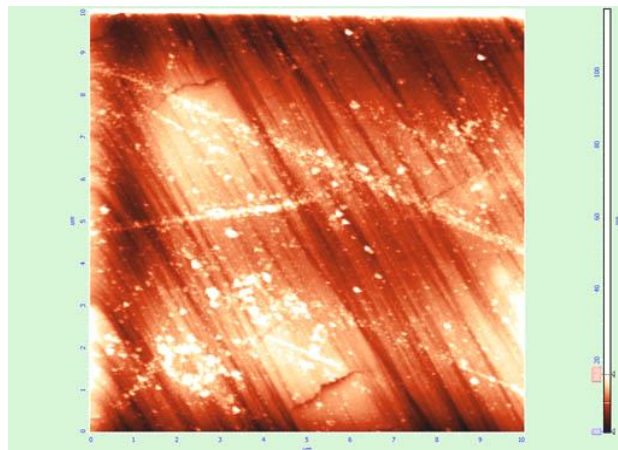
С увеличением числа наносекундных импульсов (разрядов), повторяющихся с частотой следования  $f_{Pulse\_Repetition\_Frequency} \cong 100$  Гц, происходит прораствание канала пробоя, образование новых каналов, что приводит к деструкции и частичному удалению вторичных минеральных фаз (пленок) с поверхности алмазных кристаллов.

Предложенные теоретические представления о механизме изменения *зарядового состояния* кристаллов природных алмазов, приводящего к разрушению поверхностных минеральных пленок, подтверждаются данными о влиянии МЭМИ на электростатический потенциал  $V$  минерала. Методом зонда Кельвина показано, что в результате электромагнитной импульсной обработки кристаллов природных технических алмазов вследствие появления дополнительного отрицательного заряда на измененной поверхности кристаллов,

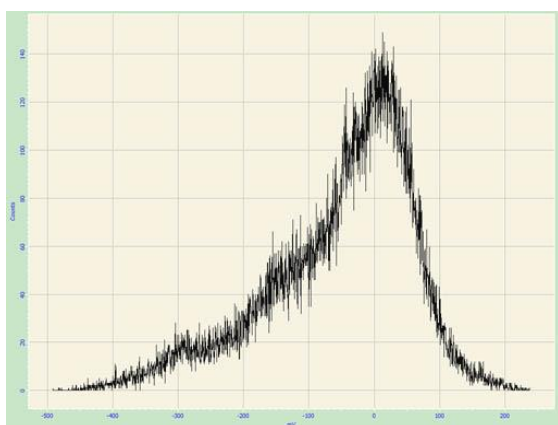
максимум значений распределения электростатического потенциала поверхности ( $V$ , мВ; Рисунок 4.8) сместился в область отрицательных значений на 70 мВ: от  $-10$  мВ в исходном состоянии до  $-80$  мВ при  $t_{treat} \cong 30$  с.



а



б



в



г

Рисунок 4.8 – АСМ–ЭСМ – изображение поверхностного потенциала ( $V$ , мВ) для участка поверхности кристалла алмаза (размер области сканирования  $10 \times 10$  мкм) до (а), (в) и после обработки МЭМИ в течение 30 с (б), (г); гистограммы распределения значений  $V$  ( $N_{\text{пикселей}}, 10^3$ ) (в), (г)

### 4.3. Об особенностях образования и эволюции структурных дефектов кристаллов алмазов при воздействии наносекундных МЭМИ

В природных алмазах кимберлитового типа широко распространены пластинчатые дефекты в плоскости куба, получившие название «*плейтлетс*» или **B2 (B<sup>2</sup>) - центры** (Рисунок 1.1 е, ж). Линейные размеры этих образований составляют от 5 до 100 нм (Woods G.S., 1986), более редки «гигантские» пластинки до 10 мкм. Плейтлетс характерны лишь для азотсодержащих алмазов и существенно влияют на оптические и другие характеристики алмаза. В-дефекты представляют собой четыре атома азота, тетраэдрически сгруппированные вокруг вакансии (Соболев и др., 1971; Соболев, 1978), которые регистрируются в спектрах люминесценции, поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях (Рисунок 1.1, д).

При оценке концентраций этих дефектов, представленных основным максимумом  $1358-1380\text{ см}^{-1}$ , а также линиями  $1430$  и  $330\text{ см}^{-1}$  первостепенную роль играет метод ИК-спектроскопии. (Bursill L.A., et al., 1985).

По данным Е.В. Соболева, В-дефекты определяют прочностные характеристики алмаза, чем обусловлены очень высокая прочность и твердость австралийских алмазов, характеризующихся повышенной долей В-дефектов. Анализ микротвердости кристаллов алмаза, подвергшихся деформации в природных условиях (Налетов А.М. и др., 1979), показал, что центры группы В увеличивают *дисперсионную прочность* природных алмазов по сравнению с исходным состоянием в 1,75 раза.

По данным ИКФС в результате электромагнитного импульсного воздействия установлены *достоверно значимые* изменения структуры кристаллов алмаза, проявляющиеся в увеличении концентрации дефектов микродвиговой природы, представленных междуузельными (межузельными) углеродными атомами – плейтлетс или B2. Подобные структурные изменения зафиксированы по *систематическому* увеличению коэффициента поглощения линии ИК-спектра около  $1365\text{ см}^{-1}$ , обусловленной B2-дефектами, с ростом

продолжительности (дозы) электроимпульсной обработки  $t_{treat} = 10 - 150$  с,  $N_{imp} = (1 - 15) \times 10^3$  (Таблица 4.2, Рисунок 4.9, Рисунок 4.10). Вместе с тем глубокой структурной перестройки кристаллов алмаза не происходило, а именно, концентрация и распределение азотных центров практически не изменялись.

Таблица 4.2 – Содержание В2 дефектов в кристаллах природного алмаза в зависимости от времени обработки МЭМИ

Кристалл коллекции №	Содержание В2, отн. ед. $t_{treat} = 10 - 150$ с					
	0	10	30	50	100	150
3	7,04	8,31	9,9	9,5	10,7	10,9
7	9,77	10,25	10,5	11,3	11,7	12,77
8	9,89	13,9	14,3	19,65	19,7	19,94
10	7,5	7,12	7,95	7,6	8,33	8,84
12	6,28	6,46	6,43	7,5	7,66	7,28
16	9,27	9,56	9,87	10,31	10,5	11,23
17	6,41	11,72	10,83	10,5	10,65	10,55

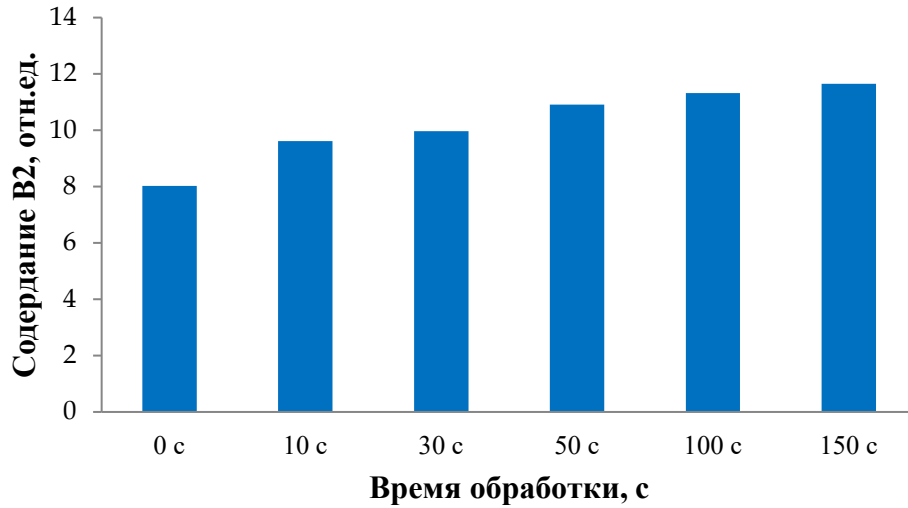


Рисунок 4.9 – Среднее содержание V2-дефектов в кристаллах алмазов с высокой концентрацией азота в V-форме в зависимости от времени обработки МЭМИ

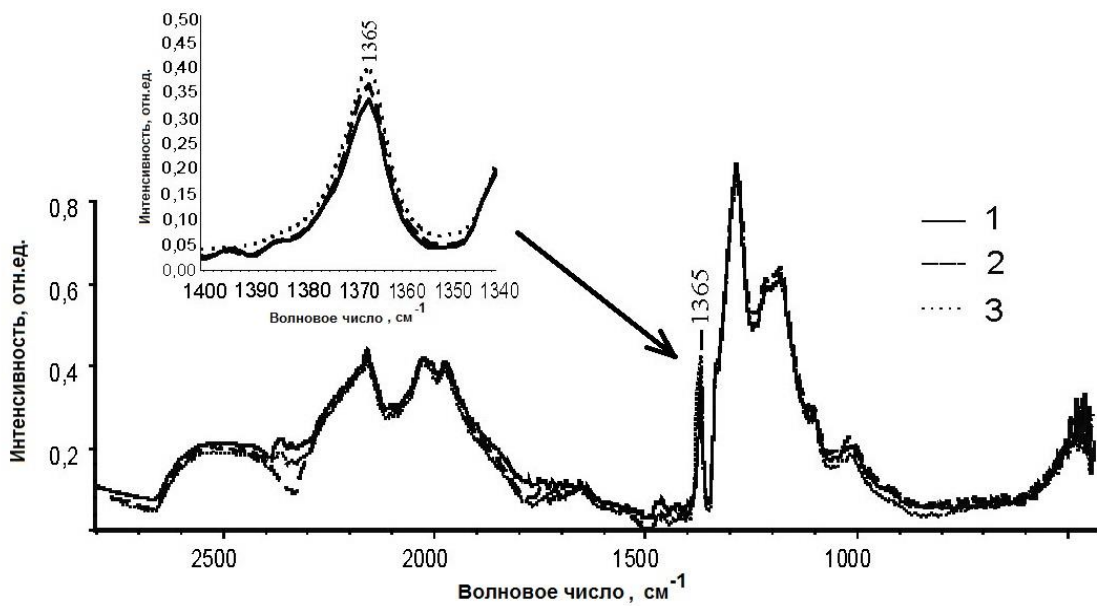


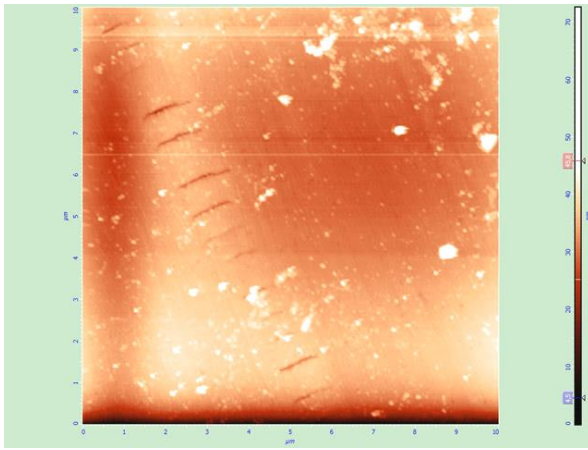
Рисунок 4.10 – ИК-спектр алмаза № 7 (Приложение А) до (1) и после (2), (3) обработки МЭМИ: электроимпульсное воздействие в течение  $t_{\text{treat}} = 50$  с (2) и 150 с (3)



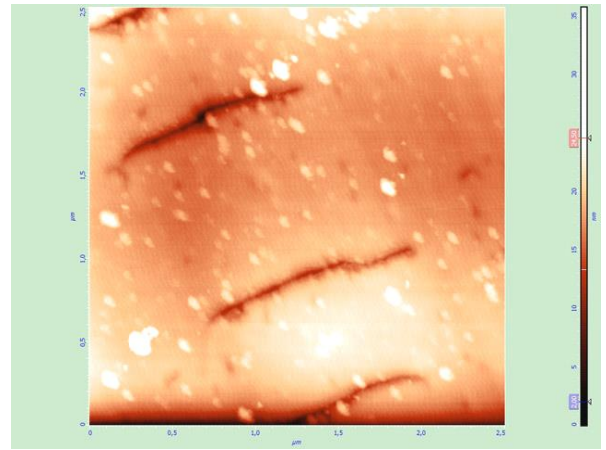
Следует отметить, что из 15 кристаллов коллекции, подвергшихся воздействию МЭМИ, для семи зафиксировано увеличение содержания В2-дефекта (Таблица 4.2, Рисунок 4.9). Характерной *особенностью* установленного эффекта является тот факт, что все эти кристаллы алмаза относились к группе среднеазотных индивидов с повышенной степенью агрегации азота  $\%N_{(B)}$  – новые В2-дефекты образовывались в образцах с повышенным относительным содержанием азотных В-дефектов, составляющим 35–65% от общего содержания примеси азота в кристаллах. Пять образцов коллекции относились к группе высокоазотных кристаллов с пониженным  $\%N_{(B)}$ , и по ИК-спектрам этих алмазов после электроимпульсной обработки увеличение концентрации В2 не установлено.

Согласно современным представлениям (Хачатрян, 2016), плейтлетс определяется как микросдвиговые дефекты в послойно-октаэдрических кристаллах алмаза, образованию которых способствует наличие азотных В-центров в кристалле. Нетепловое воздействие наносекундных МЭМИ, предположительно, вследствие развития сложного процесса, связанного с возбуждением электронной подсистемы кристалла (Кашкаров, 1999), вызывало образование новых В2-центров в алмазах (группа среднеазотных кристаллов), обладающих преимущественно послойно-октаэдрическим внутренним строением и повышенной долей в структуре азотных В-дефектов (высокой концентрацией азота в агрегированной форме  $N_{B\sim 35-65\%}$ ) и, предположительно, способствующих повышению прочностных свойств кристаллов алмазов.

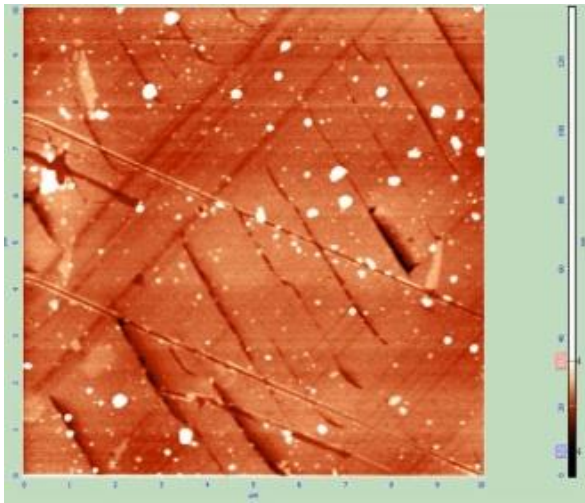
Исследование морфологических особенностей поверхности кристалла алмаза на субмикронном и нанометровом уровнях (Z) с использованием атомно-силового микроскопа показало наличие узких протяженных полос, разделенных характерными вторичными трещинами (Рисунок 4.11, а, б), возможно, следами ("выходами", проявлением) плейтлетс на поверхности алмаза (см. Рисунок 1.1 ж). По данным АСМ основные изменения микроморфологии поверхности кристалла алмаза в результате воздействия МЭМИ ( $t_{\text{treat}} = 30$  с) проявлялись в



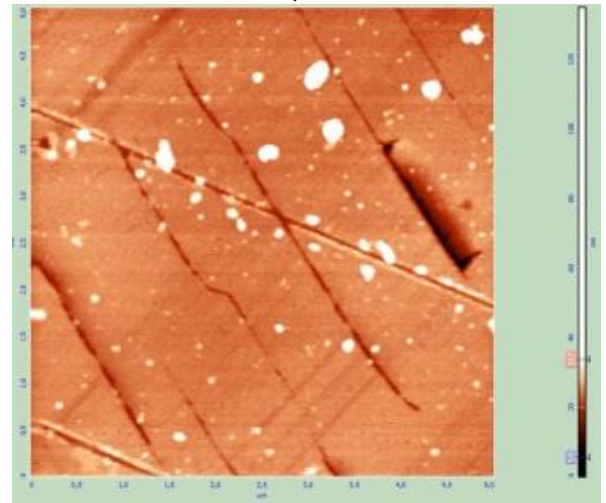
а



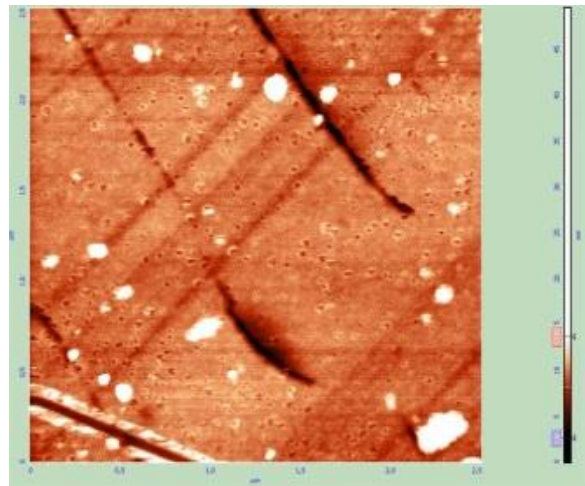
б



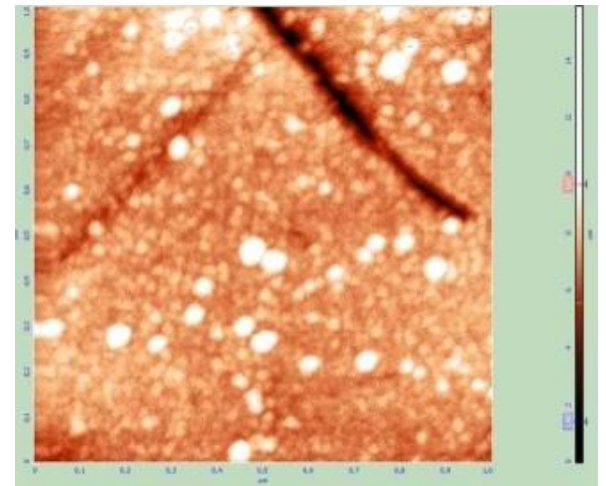
в



г



д



е

Рисунок 4.11 – АСМ–изображения рельефа поверхности кристалла алмаза до (а) – (б) и после (в)–(е) обработки МЭМИ в течение  $t_{\text{treat}} = 30$  с. Размер сканов: 10 x 10 мкм,  $Z \sim 70$  нм – (а), (в); 5 x 5 мкм,  $Z \sim 30$  нм – (г); 2,5 x 2,5 мкм,  $Z \sim 30$  нм – (б), (д); 1,0 x 1,0 мкм,  $Z \sim 15$  нм – (е)

незначительном углублении и расширении изначально существующих протяженных дефектных структур генетического происхождения (Рисунок 4.11, в-д) и возникновении новообразований в виде округлых частиц разного размера – от нескольких десятков до 100 нм (Рисунок 4.11, е).

Микроскопические наблюдения, проведенные с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа, за "поведением" единичных поверхностных микротрещин (Рисунок 4.12) не выявили их роста вследствие воздействия МЭМИ на кристалл алмаза в течение  $t_{treat} = 30-50$  с.

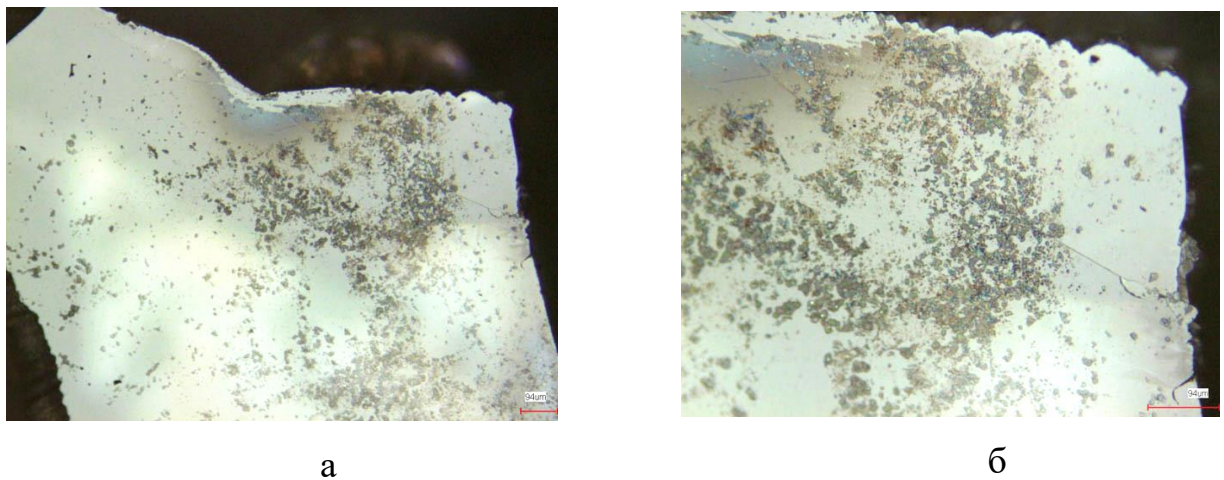


Рисунок 4.12 – Минеральные образования и микротрещины на поверхности алмаза до (а) и после (б) обработки МЭМИ в течение  $t_{treat} = 50$  с (КЛСМ, KEYENCE VK-9700; масштабные линейки  $\sim 100$  мкм)

Методом микроиндентирования исследованы механические свойства (микротвердость) поверхности кристалла алмаза плоскогранной формы до и после обработки высоковольтными наносекундными импульсами в течение  $t_{treat} = 100$  с. В результате импульсных энергетических воздействий существенных изменений микротвердости кристаллов не наблюдалось; микротвердость образца после импульсной обработки оставалась предельно высокой порядка  $107-110$  GPa. Экспериментальные данные подтверждают тот факт, что нетепловое воздействие МЭМИ не вызывает образования микроповреждений кристаллов алмазов (диагностируемых методами микроскопии и микроиндентирования), так как

величина электрического поля пробоя алмаза порядка  $10^9 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$  (Хмельницкий, 2015), т.е. на два порядка превышает величину напряженности электрического поля  $E$  в межэлектродном промежутке генератора импульсов.

В результате проведенных исследований установлен эффект разнонаправленного изменения механических (прочностных) свойств порообразующих минералов кимберлита (оливина, серпентина, кальцита) и алмазов в условиях воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения, состоящий в разупрочнении поверхности минералов породы, уменьшении их микротвердости в целом на 40–60% и, предположительно, упрочнении алмазных кристаллов.

Следовательно, полученные результаты свидетельствуют о возможности применения импульсных энергетических воздействий для повышения эффективности разупрочнения порообразующих минералов алмазосодержащих кимберлитов без повреждения кристаллов алмазов обеспечения их сохранности процессах измельчения руд.

#### **4.4. Изменение структурно-химических свойств поверхности и электрокинетического потенциала синтетических алмазов в условиях воздействия МЭМИ**

Для уточнения механизма процесса изменения структурно-химических свойств поверхности и электрокинетического потенциала алмазов в условиях импульсных энергетических воздействий в диссертации проведены дополнительные исследования с использованием синтетических кристаллов алмазов марки АС-120 размером  $-50\dots+40$  мкм.

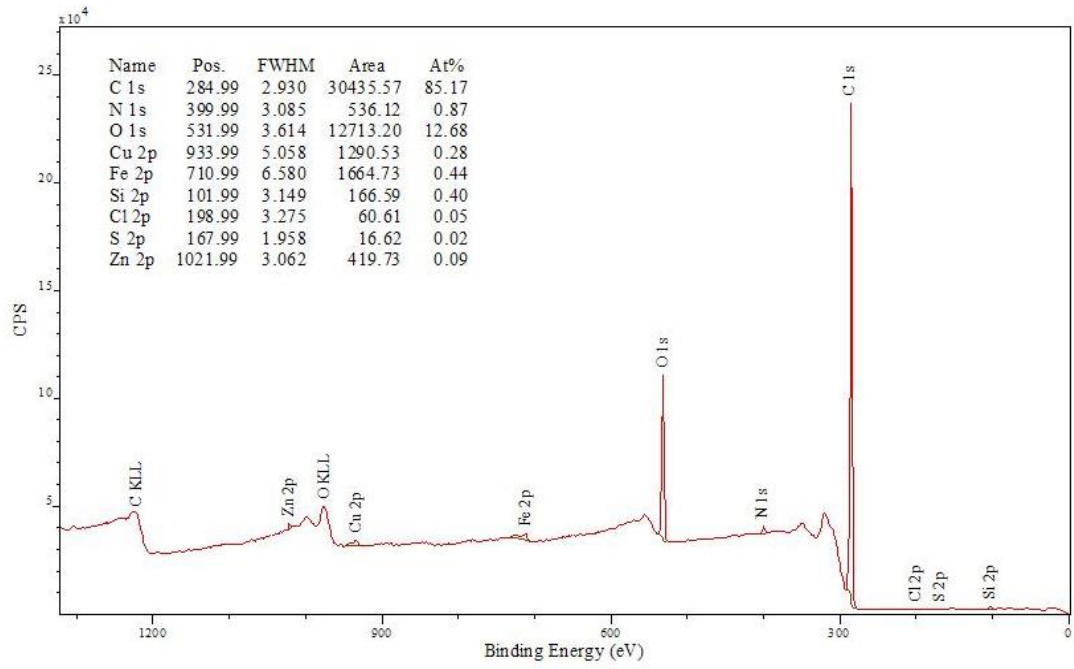
##### **4.4.1. Функционально-химический состав поверхности алмазов**

*Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.* Анализ данных РФЭС показал, что поверхность частиц синтетических алмазов содержала порядка 87%

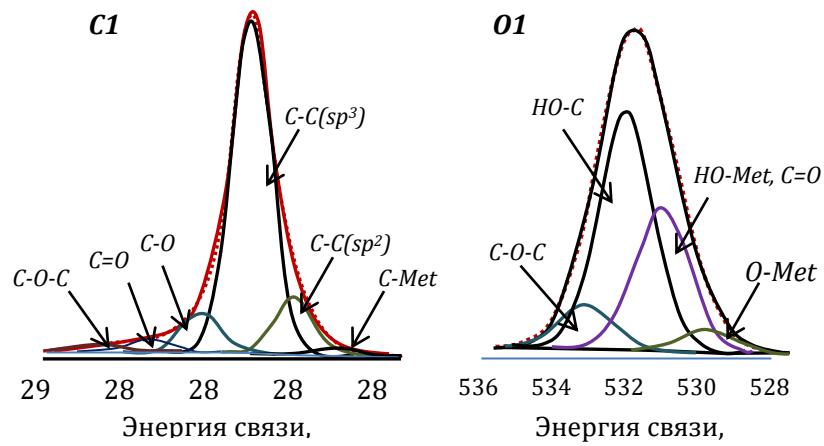
углерода, ~12 % кислорода и ~1% азота (Рисунок 4.13, а). В таблице 4.3 представлены результаты РФЭС-исследований химического состава поверхностных слоев частиц алмазов до и после обработки МЭМИ (Бунин и др., 2017). Основная C 1s-фотоэлектронная линия была разложена на компоненты, отвечающие следующим химическим формам углерода (рисунок 4.13, б): C–C – графитовая фаза с  $sp^2$ -гибридизацией валентных электронных состояний атома углерода с энергией связи  $E_{св} = 284$  эВ (Алексенский и др., 2001), вклад от алмазной аллотропной модификации углерода с  $sp^3$ -гибридизацией  $E_{св} = 285$  эВ (Lee et.al., 2003); связанный с атомами металлов углерод C–Me ( $E_{св} = 283$  эВ) (Lee et.al., 2003); вклад от различных углеродсодержащих групп в составе поверхности ( $E_{св} = 286,2$  эВ, 287,4 эВ, 288,5 эВ).

В фотоэлектронном пике O 1s-уровня кислорода было выделено следующие четыре линии (Рисунок 4.13, б):  $E_{св} = 529,7$  эВ (O–Me (Dai, Ke, Wang, 2011), адсорбированный поверхностью кислород (Нефедов, 1984, Веремеенко и др., 1986));  $E_{св} = 530,9$  эВ (HO–Me (Dai, Ke, Wang, 2011), C=O (Azevedo et.al., 2009));  $E_{св} = 532$  эВ (OH–C (Нефедов, 1984; Gardner et.al., 1995)) и  $E_{св} = 533$  эВ адсорбированная поверхность вода (Нефедов, 1984), (C–O–C, C–O) (Petrick, Benndorf, 2001).

Структурно-фазовые преобразования поверхностного слоя кристаллов алмазов в результате обработки МЭМИ в основном связаны с изменением химического состояния атомов кислорода. В спектре O 1s-уровня наблюдали увеличение доли (ат. %) пика с  $E_{св} = 530,9$  эВ на 3,2-4,3% (Таблица 4.3), относящегося к кислороду гидроксильных групп, связанных с поверхностными атомами металлов, или к кислороду в составе C=O поверхностных карбонильных группировок.



а



б

Рисунок 4.13 – РФЭ-спектры синтетических алмазов: обзорный (а) и C 1s углерода, O 1s кислорода (б)



Таблица 4.3 – Влияние МЭМИ на фазовый состав поверхности синтетических алмазов по данным РФЭС, ат. %

Число МЭМИ, $10^3$	C 1s				O 1s			
	C-C ( $-sp^2$ )	C-C ( $-sp^3$ )	C=O, C-O, O-C-O	C-Me	O-Me, O <sub>adsorbed</sub>	HO-Me, C=O	HO-C	C-O-C, H <sub>2</sub> O <sub>ads</sub>
0	2,5	73,2	12,7	1,5	5,5	<b>32,1</b>	52,8	9,6
3	12,0	73,6	13,4	1,1	5,3	<b>32,2</b>	51,0	11,3
5	12,6	73,5	13,0	1,1	5,3	<b>35,3</b>	51,4	8,1
15	12,7	72,7	13,2	1,3	5,1	<b>36,4</b>	51,9	6,7

Согласно результатам РФЭС нетепловое воздействие высоковольтных наносекундных импульсов на частицы синтетических алмазов обуславливало следующие изменения функционального покрова поверхности алмазных кристаллов:

- *гидроксилирование* минеральной поверхности при  $t_{treat} = 50 - 150$  с за счет взаимодействия активных продуктов радиолитического распада молекул адсорбированной воды с атомами металлических микропримесей, присутствующих в составе кристаллов алмазов (Рисунок 4.14, реакция 1);

- формирование карбонильных групп вследствие *окисления* поверхностного слоя минеральных частиц при их взаимодействии с активными продуктами радиолитического разложения водно-воздушной среды (озоном  $O_3$ ), образующимися в результате в разрядном промежутке генератора МЭМИ в воздухе при нормальных условиях при напряженности электрического поля  $\sim (1,5 - 2,5) \times 10^6$  В/м (Соколова, 1983) (Рисунок 4.14, реакция 2).

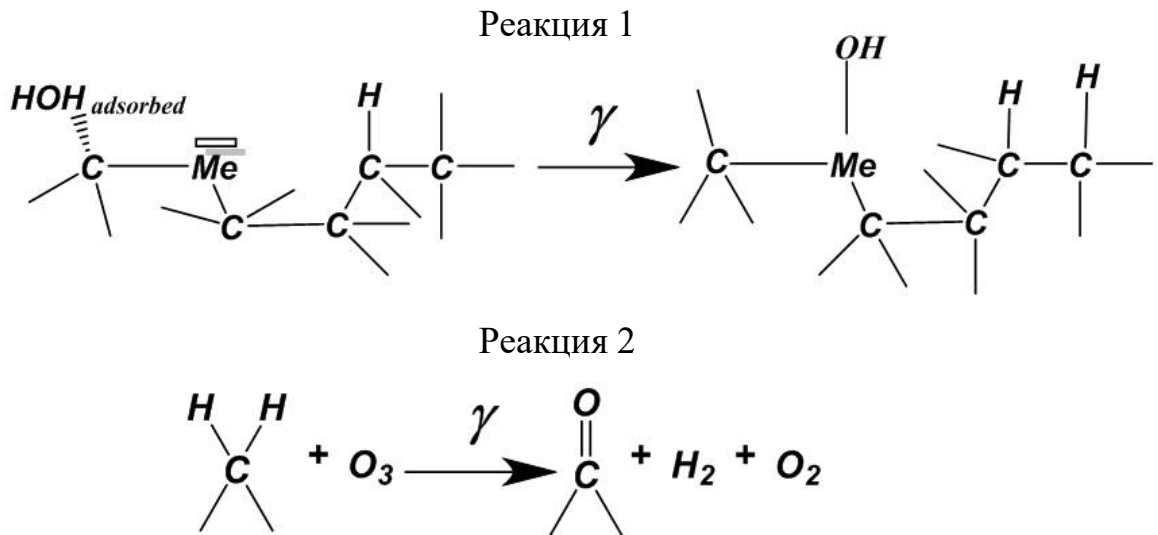


Рисунок 4.14 – Химическое модифицирование поверхности алмаза при воздействии МЭМИ (схемы процессов)

**Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов** показано, что поверхность частиц синтетических алмазов в исходном состоянии (до обработки МЭМИ) представлена в основном кислотными ( $pK_{\alpha} = 1,3$ ,  $q(pK_{\alpha}) = 2,2 \cdot 10^{-7}$  моль $\cdot$ г $^{-1}$ ;  $pK_{\alpha} = 4,1$ ,  $q(pK_{\alpha}) = 2,4 \cdot 10^{-7}$  моль $\cdot$ г $^{-1}$ ) и нейтральными ( $pK_{\alpha} = 7,3$ ,  $q(pK_{\alpha}) = 2,7 \cdot 10^{-7}$  моль $\cdot$ г $^{-1}$ ) центрами бренstedовского типа (Рисунок 4.15, а). Основные свойства поверхности алмазов выражены в меньшей степени: содержание основных центров льюисовского типа с  $pK_{\alpha} = -4,4$  составляло  $q(pK_{\alpha}) = 6,8 \cdot 10^{-8}$  моль $\cdot$ г $^{-1}$  и основных центров бренstedовского типа с  $pK_{\alpha} = 8,8$  и  $12,8$  составляло  $7,7 \cdot 10^{-9}$  моль $\cdot$ г $^{-1}$  и  $14,2 \cdot 10^{-9}$  моль $\cdot$ г $^{-1}$  соответственно (Рисунок 4.15, а).



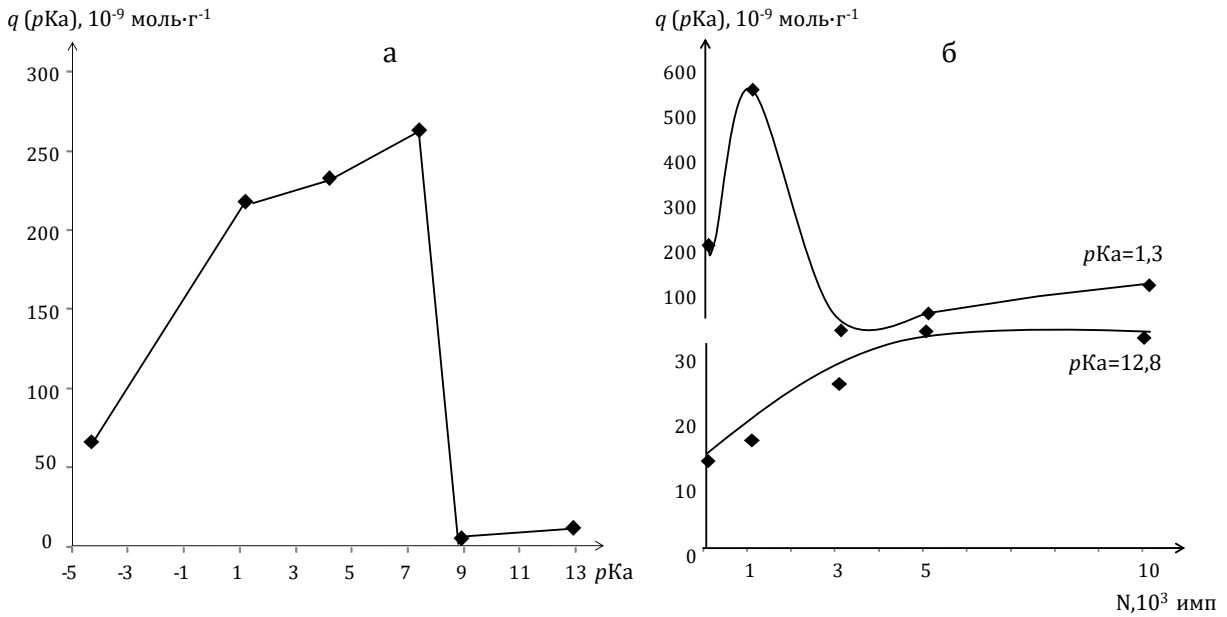


Рисунок 4.15 – Распределение центров адсорбции на поверхности частиц синтетических алмазов марки АС-120 в исходном состоянии (а) и зависимость содержания центров ( $q(pK_\alpha)$ ,  $10^{-9}$  моль·г $^{-1}$ ) с  $pK_\alpha = 1,3$  и  $12,8$  от дозы ( $N_{\text{имп}}$ ) электромагнитной импульсной обработки (б)

В результате импульсных энергетических воздействий в течение  $t_{\text{treat}} \sim 10$  с содержание "сильнокислотных" центров бренстедовского типа с  $pK_\alpha = 1,3$  на поверхности частиц алмазов увеличилось в 2,6 раза до  $q(pK_\alpha) = 5,7 \cdot 10^{-7}$  моль $\times$ г $^{-1}$  (Рисунок 4.15, б). При увеличении времени импульсной обработки до  $t_{\text{treat}} \geq 30$  с наблюдался противоположный эффект – резкое снижение содержания кислотных центров с  $pK_\alpha = 1,3$  до  $q(pK_\alpha) = 3,1 \cdot 10^{-8}$  моль $\times$ г $^{-1}$ .

Одновременно с этим в процессе воздействия МЭМИ ( $t_{\text{treat}} \sim 10-100$  с) происходило последовательное усиление основных свойств поверхности алмазов – увеличение содержания "сильноосновных" центров бренстедовского типа с  $pK_\alpha = 12,8$  до  $q(pK_\alpha) = 2,6 \cdot 10^{-8}$  и  $3,5 \cdot 10^{-8}$  моль $\times$ г $^{-1}$  при  $t_{\text{treat}} \sim 30$  и  $50$  с соответственно (рис.4.11, б). Содержание поверхностно-активных центров с  $pK_\alpha = -4,4; 4,1; 7,3$  и  $8,8$  в результате электроимпульсной обработки существенно не изменилось.

Таким образом, при кратковременном ( $t_{treat} \leq 10$  с) воздействии МЭМИ на кристаллы синтетических алмазов доминирующим механизмом изменения состава функционального покрова поверхности минералов является увеличение концентрации сильноокислых Бренstedовских центров с  $pK_a = 1,3$ , что в условиях сохранения постоянства числа кислотно-основных центров других типов, по всей вероятности, происходит вследствие диссоциативной адсорбции молекул воды на основных центрах Льюиса ( $pK_a \leq 0$ ) и указывает на усиление донорной способности (основности) поверхности. Установленное при  $t_{treat} > 10$  с ( $N_{imp} > 10^3$ ) резкое снижение содержания кислотных и рост числа основных центров Бренстеда обусловлено ростом акцепторной способности поверхности алмазных кристаллов.

В целом согласно данным РФЭС и спектрофотометрического анализа нетепловое воздействие высоковольтных наносекундных импульсов на синтетические алмазы обуславливало направленное структурно-химическое преобразование поверхности кристаллов, а именно – *гидроксилирование* (стабилизация поверхности при покрытии ионами  $\text{OH}^-$  и молекулами воды), *гидрирование* (образование новых C–H групп на поверхности в результате деструкции и восстановления кислородсодержащих групп) и/или *гидратация* (присоединение молекул воды к химическому соединению в результате вхождения воды в кристаллическую решетку или *адсорбции* поверхностью частиц) минеральной поверхности.

#### 4.4.2. Влияние МЭМИ на электрокинетический потенциал частиц алмазов

Для конкретизации результатов спектроскопических исследований и уточнения (выбора) механизма процесса изменения структурно-химических свойств поверхности синтетических алмазов в условиях импульсных энергетических воздействий в данном разделе приведены экспериментальные данные по изменению электроповерхностных свойств алмазных частиц при воздействии МЭМИ.

Результаты измерений дзета-потенциала ( $\zeta$ ) частиц породообразующих минералов и алмазного микропорошка марки АС-120 приведены в Таблице 3.2 и на Рисунке 4.16. В исходном (до обработки МЭМИ) состоянии поверхность серпентина имела положительный, а оливина, кальцита и алмазов – отрицательный заряд, что случае алмазных частиц согласуется с результатами по изучению химического состава и электроповерхностных свойств синтетических алмазов (Алешин, 1980; Минеко, 1999). Присутствие на поверхности алмазов кислородсодержащих ионов (групп)  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{COOH}^-$  определяет отрицательные значения электрокинетического потенциала алмазных частиц.

В результате электромагнитной импульсной обработки минеральных проб в течение  $t_{\text{treat}} \sim 10 - 150$  с происходило монотонное увеличение дзета-потенциала алмазов в области отрицательных значений и немонотонное изменение  $\zeta$  породообразующих минералов (Рисунок 4.16). Для алмазов дзета-потенциал изменялся от  $-9,3$  мВ в исходном состоянии до  $-14,0$  мВ ( $t_{\text{treat}} \sim 50$  с) и  $-20,8$  мВ ( $t_{\text{treat}} \sim 150$  с), т.е. в 1,5 и 2,2 раза соответственно.

Известно, что снижение величины дзета-потенциала свидетельствует об уменьшении толщины диффузного слоя в "структуре" (составе) двойного электрического слоя на границе раздела поверхности алмаз-раствор (Алешин, 1980) и, следовательно, увеличении гидратированности поверхности. Поэтому, в случае наблюдающегося роста абсолютной величины  $\zeta$  алмазных частиц с увеличением времени электроимпульсной обработки развитие процессов *гидратации* и *гидроксилрования* минеральной поверхности представляется

маловероятным, и, по всей видимости, доминирующим механизмом структурно-химических изменений поверхности является процесс деструкции и восстановления кислородсодержащих групп с образованием на поверхности алмазных частиц новых С–Н групп (*гидрирование* поверхности).

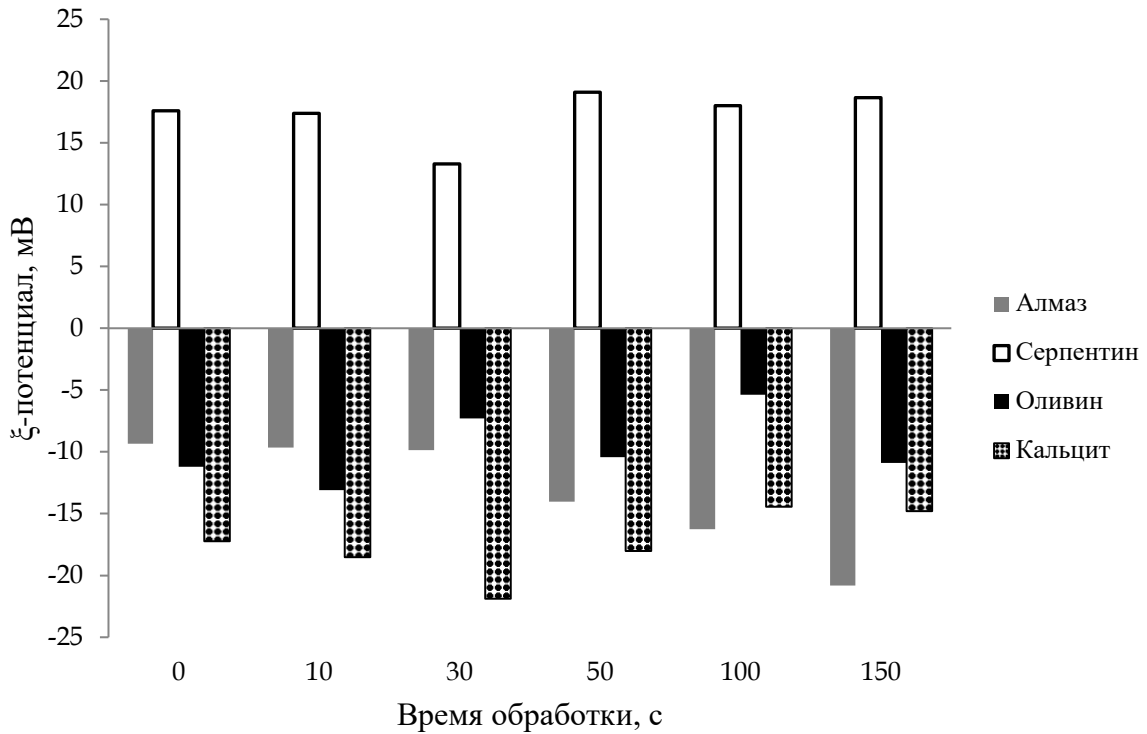


Рисунок 4.16 – Влияние МЭМИ на электрокинетический потенциал синтетических алмазов и породообразующих минералов кимберлита

Полученные данные не противоречат результатам по изменению электростатического потенциала природных технических алмазов при воздействии МЭМИ (Рисунок 4.8).

В отличие от результатов по изменению электроповерхностных свойств синтетических алмазов в условиях импульсных энергетических воздействий для породообразующих минералов кимберлита установлен эффект немонотонного изменения электрокинетического потенциала от времени электроимпульсной обработки  $t_{treat}$  (Таблица 3.2, Рисунок 4.16).

В целом (раздел 3.4.3) в результате кратковременной электромагнитной импульсной обработки,  $t_{\text{treat}} \leq 30$  с, на природные минералы диэлектрики наблюдалось **контрастное** (разнонаправленное) изменение электрокинетического потенциала частиц синтетических алмазов и основных породообразующих минералов кимберлита, а именно, – стабильное увеличение электроповерхностных свойств алмаза при существенном снижении дзета-потенциала оливина и серпентина и увеличении потенциала кальцита. С увеличением продолжительности импульсного воздействия происходило снижение абсолютной величины дзета-потенциала оливина и кальцита вследствие гидроксирования поверхности и повышение потенциала серпентина; в этих условиях для частиц синтетического алмаза наблюдалось повышение электрокинетического потенциала в области отрицательных значений, по всей видимости, вследствие *гидрирования* поверхности частиц.

#### 4.5. Оценка гидрофобности поверхности алмазов

Исследованиями, проведёнными в ИПКОН РАН и НИГП АК «АЛРОСА» (Коваленко, Двойченкова, Поливанская, 2014), установлена существенная роль минеральных микро- и нанообразований в формировании структурно-фазового состояния поверхностных слоёв кристаллов алмазов, которые влияют на степень гидрофильности поверхности кристаллов и эффективность их извлечения методами липкостной и пенной сепарации.

В результате экспериментов по оценке влияния МЭМИ на гидрофобно-гидрофильное состояние поверхности природных алмазов среди образцов в исходном состоянии выделены три условных типа алмазных кристаллов: с гидрофобной, гидрофильной поверхностью и алмазы со смешанными свойствами. В ходе обработки число гидрофильных алмазов снижалось на 22% (с 45% до 23%), достигая минимума при длительности обработки  $t_{\text{treat}} \sim 150$  с (Рисунок 4.17, а), а число кристаллов со смешанными свойствами увеличивалось (Рисунок 4.17, в). При этом максимальное содержание гидрофобных алмазов

отмечалось при обработке в течение  $t_{treat} \sim 50$  с, а при увеличении времени воздействий число гидрофобных индивидов снижалось (Рисунок 4.17, б). Повышение гидрофобности образцов алмаза в результате обработки МЭМИ, по-видимому, связано с отслоением и частичным разрушением минеральных плёнок на поверхности кристаллов, что свидетельствует о целесообразности применения высоковольтных наносекундных импульсов для эффективной деструкции и удаления поверхностных гидрофильных минеральных микро- и нанофаз на кристаллах алмазов и увеличения контрастности физико-химических и технологических свойств минералов кимберлитов. Длительное воздействие приводит к окислению поверхности чистых кристаллов (подтверждено методом РФЭС для синтетических алмазов), что вызывает гидрофилизацию гидрофобных алмазов и появление у них смешанных свойств.

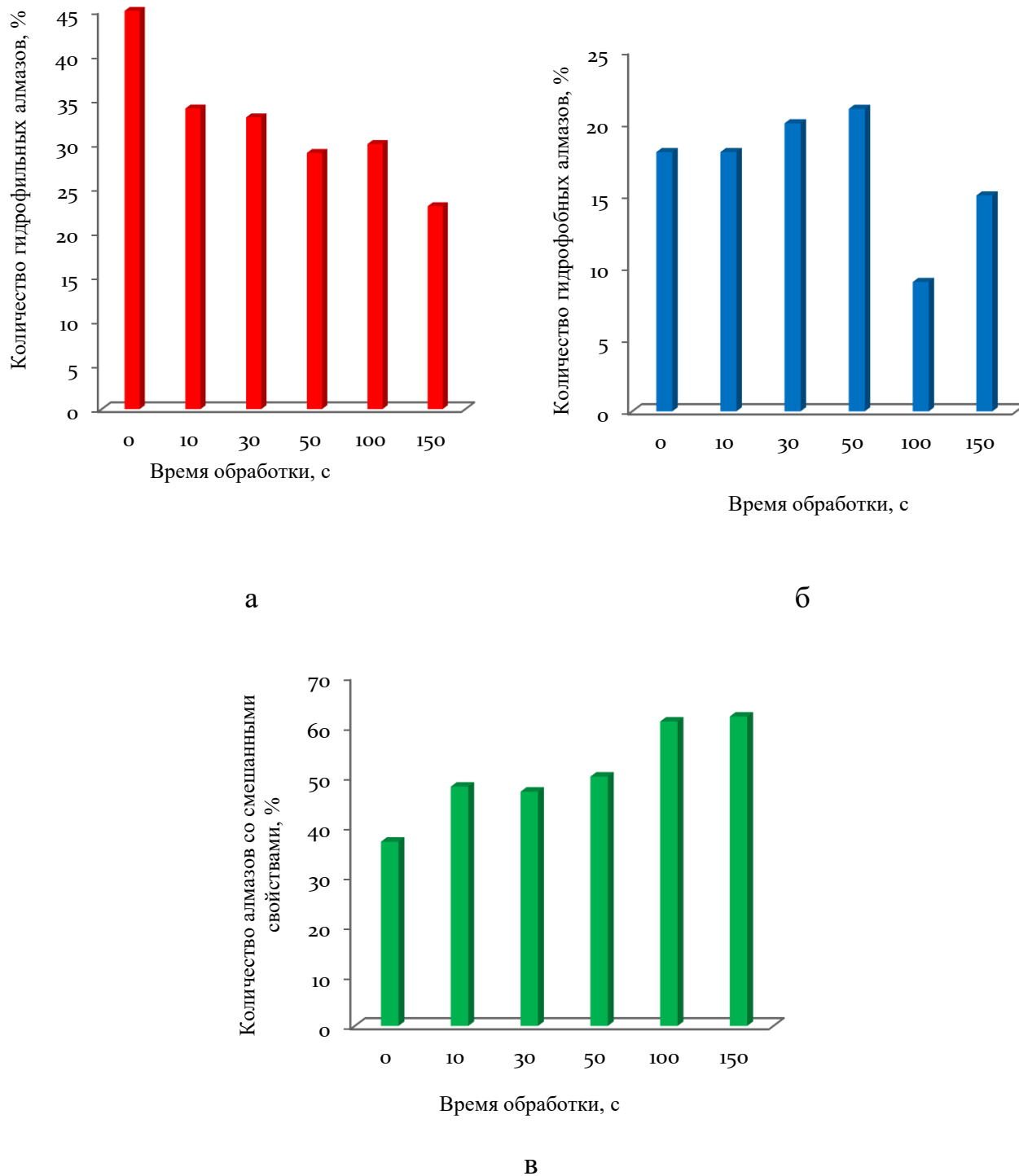


Рисунок 4.17 – Зависимость распределения в выборке гидрофильных (а), гидрофобных (б) и со смешанными свойствами (в) алмазов от продолжительности обработки МЭМИ

#### 4.6. Флотационные свойства кристаллов природных технических алмазов

Оценку флотационных свойств природных алмазов различных классификационных типов проводили методом беспенной флотации в трубке Халлимонта. Флотацию алмазов проводили до и после электромагнитной импульсной обработки кристаллов.

В результате проведенных экспериментов установлена нелинейная зависимость флотируемости алмазов от времени электроимпульсного воздействия ( $t_{treat}$ ) с максимумом при  $t_{treat} \sim 150$  с (Рисунок 4.18). В целом содержание флотируемых кристаллов повысилось на 14% (с 47% до 61%). Обращает на себя внимание тот факт, что в области малых «доз» электромагнитного излучения ( $t_{treat} \leq 30$  с) происходило значительное увеличение флотационной активности алмазов (Рисунок 4.18). Анализ результатов эксперимента (Таблица 4.4) показал, что максимальное содержание гидрофобных флотируемых алмазов достигалось в результате предварительной импульсной обработки кристаллов в течение  $t_{treat} \sim 30$  с. Содержание гидрофильных нефлотируемых алмазов существенно уменьшалось после обработки МЭМИ в течение  $t_{treat} \sim 10-30$  с, что свидетельствует о целесообразности применения режимов кратковременных импульсных энергетических воздействий для направленного изменения структурно-химического состояния поверхности, физико-химических и флотационных свойств кристаллов алмазов.



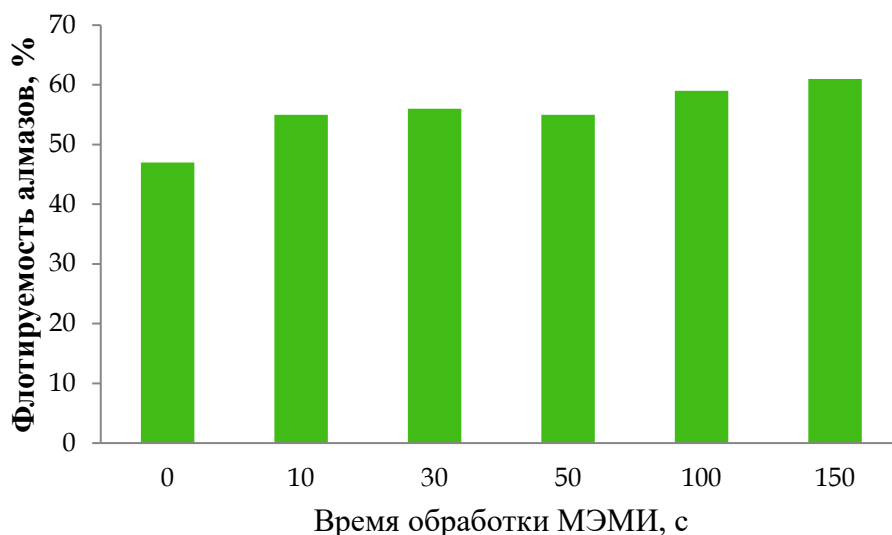


Рисунок 4.18 – Влияние воздействия МЭМИ ( $t_{обр}$ ) на флотационные свойства кристаллов алмазов

Таблица 4.4 – Флотуемость алмазов в каждом условном типе до и после обработки МЭМИ (ГФБ – гидрофобные, ГФЛ – гидрофильные, СМ.СВ. – смешанные свойства, ФЛ – флотуемые, НФЛ – нефлотуемые)

МЭМИ ( $t_{обр}$ ) – 0 с			
ГФБ, %	СМ.СВ., %		ГФЛ, %
18	37		45
<b>ФЛ, %</b>	<b>47</b>	<b>НФЛ, %</b>	<b>53</b>
10 с			
18	48		34
<b>ФЛ, %</b>	<b>55</b>	<b>НФЛ, %</b>	<b>45</b>
30 с			
20	47		33
<b>ФЛ, %</b>	<b>56</b>	<b>НФЛ, %</b>	<b>44</b>
50 с			
18	48		34
<b>ФЛ, %</b>	<b>55</b>	<b>НФЛ, %</b>	<b>45</b>
100 с			
9	61		30
<b>ФЛ, %</b>	<b>59</b>	<b>НФЛ, %</b>	<b>41</b>
150 с			
15	62		23
<b>ФЛ, %</b>	<b>61</b>	<b>НФЛ, %</b>	<b>39</b>

### Выводы по главе

В главе 4 с использованием современных физико-химических методов анализа исследовали механизмы структурных преобразований поверхности, образования дефектов в кристаллах и модификации структурно-чувствительных (оптико-спектроскопических, донорно-акцепторных, электрических, физико-химических и технологических) свойств природных технических и синтетических алмазов в условиях воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения (МЭМИ).

В результате кристалломорфологического исследования природных технических алмазов участка Булкур (Нижне-Ленский район, Восточная Сибирь, коллекция ЦНИГРИ) кристаллы по распределению структурных дефектов разделены на две группы: высокоазотную с невысокой агрегированностью азота и большим содержанием *B2*-дефектов (сложных азотсодержащих планарных микро- и нанообразований интерстициальной природы – *плейтлетс*) и среднеазотную с повышенной агрегацией азота с низким содержанием *плейтлетс*.

Методом ИК-спектроскопии впервые установлен эффект последовательного повышения концентрации дефектов типа *B2* с увеличением дозы электромагнитного излучения ( $t_{\text{treat}}$ ); вместе с тем концентрация и распределение азотных центров в кристаллах практически не изменялись, т.е. глубокой структурной перестройки кристаллов алмаза не происходило.

С использованием методов РЭМ–РСМА и ИКФС вскрыт и экспериментально обоснован *механизм электрического разрушения* (деструкции) гидрофильных пленок вторичных минеральных фаз (оксидов и гидроксидов железа, сульфата кальция, примазок глинистых минералов) на поверхности алмазов, которые при нетепловом воздействии МЭМИ – вследствие инъекции носителей заряда (электронов) в диэлектрическую пленку, образования объемного заряда в системе "алмаз–минеральное образование", формирования и распространения микроканалов электрического пробоя – претерпевали частичное разрушение и удалялись с поверхности алмазных кристаллов.

Индукцированные электрическим полем структурные преобразования поверхности алмазов вызвали изменение гидрофильно-гидрофобного баланса кристаллов, а именно – снижение содержания (числа) гидрофильных алмазов изучаемой коллекции на 22% (с 45% до 23%; минимум достигался при  $t_{\text{treat}} \sim 150$  с) и увеличение числа кристаллов со смешанными свойствами. С увеличением дозы электромагнитного излучения происходило увеличение числа гидрофобных алмазов на 13% (с 37% до 50%; максимум достигался при  $t_{\text{treat}} \sim 50$  с) вследствие удаления с поверхности кристаллов вторичных гидрофильных минеральных примесей, а при увеличении времени воздействий вследствие гидроксирования и окисления поверхности алмазных кристаллов число гидрофобных индивидов снижалось.

На примере синтетических алмазов АС-120 с использованием РФЭС и метода адсорбции кислотно-основных индикаторов вскрыт ***механизм структурно-химических преобразований поверхности*** алмазных кристаллов в условиях воздействия МЭМИ, заключающийся в усилении донорной способности (основности) поверхности алмазов в результате кратковременной электромагнитной импульсной обработки ( $t_{\text{treat}} \leq 10$  с); - изменении функционально-химического состава поверхности кристаллов, а именно – гидроксировании при  $t_{\text{treat}} \geq 30$  с и гидрировании ( $t_{\text{treat}} \geq 50$  с) поверхности (сопровождающимся ростом дзета-потенциала), а при увеличении  $t_{\text{treat}}$  до 100–150 с – усилении акцепторной способности поверхности алмазов.

Экспериментально установлен эффект повышения флотационной активности природных алмазов на 14% (с 47% до 61%) в результате предварительной обработки кристаллов МЭМИ в течение  $t_{\text{treat}} = 150$  с; максимальное увеличение флотируемости (на 9%) наблюдалось при  $t_{\text{treat}} = 30$  с; число гидрофильных нефлотируемых кристаллов существенно снижалось при  $t_{\text{treat}} = 10–30$  с.

В целом нетепловое воздействие наносекундных МЭМИ вызывало повышение прозрачности алмазов, повышение гидрофобности и флотационной

активности кристаллов, а также образование в кристаллах новых (дополнительных) *B2*-дефектов, предположительно, вследствие микросдвиговых деформаций, вызывающих дисперсионное упрочнение и улучшение прочностных свойств алмазов, что будет способствовать повышению сохранности ценных кристаллов при измельчении кимберлитов и повышению эффективности технологического процесса извлечения алмазов из руд.

## **ГЛАВА 5. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ**

В процессе обогащения кимберлитов при существующей в России технологии до 20 % алмазов мелких классов крупности уходит в хвосты (Зуев, 2001). В процессе измельчения алмазоносных кимберлитов повреждаемость кристаллов алмаза составляет от 25% до 75%, что приводит к потере массы кристаллов по разным оценкам от 12 до 29% (Чантурия, Горячев, 2008). Основным источником повреждения алмазов является процесс самоизмельчения кимберлитов, вызывающий нарушение целостности до 29% кристаллов (Чантурия, Горячев, 2008; Каплин, 2010). Кроме того, использование в данном процессе высокоминерализованных оборотных вод, а также дополнительное растворение компонентов из рудной массы обуславливает формирование примесных гидрофильных пленок на поверхности кристаллов и, как следствие, изменение их технологических свойств.

Поэтому, основные усилия по совершенствованию технологии обогащения алмазосодержащих кимберлитов с целью повышения извлечения алмазов, обеспечения сохранности природного качества и целостности кристаллов должны быть направлены на интенсификацию процессов самоизмельчения кимберлитов и повышение контрастности физико-химических свойств алмаза и вмещающей породы.

### **5.1. Воздействие МЭМИ на технологические свойства алмаза и породообразующих минералов**

В результате проведенных в диссертации экспериментальных исследований было показано, что нетепловое воздействие высоковольтных наносекундных импульсов вызывает существенное (до 40-66 %) снижение микротвердости породообразующих минералов кимберлита (кальцита, серпентина, оливина). Как установлено в работе (Каплин, 2010), уменьшение микротвердости минералов

кимберлита при воздействии электрохимически обработанных минерализованных вод однозначно свидетельствует о разупрочнении кимберлита и повышении выхода мелких классов (-10 мм) в процессе самоизмельчения породы.

В настоящей работе показано, что микротвердость оливина монотонно снижалась при увеличении времени электроимпульсной обработки ( $t_{\text{treat}}$ ) от 10 до 150 с, относительное максимальное снижение HV составило 62%. Для кальцита максимальное снижение микротвердости на 66% наблюдалось в результате воздействия МЭМИ в течение 100 и 150 с. Микротвердость серпентина снизилась на 42% при  $t_{\text{treat}} \sim 50$  с, и последующее увеличение продолжительности импульсного воздействия вплоть до 150 с не вызывало существенного изменения микротвердости минерала. Поэтому, способ нетеплового воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения на геоматериалы может быть рекомендован для интенсификации процесса разрушения и повышения селективности дезинтеграции кимберлитов.

Другим практически значимым аспектом применения МЭМИ при обогащении алмазодносных кимберлитов является эффект изменения технологических свойств кристаллов алмаза. Как показали результаты проведенных в диссертации исследований, в отличие от породообразующих минералов кимберлита, заметных повреждений природных алмазов, изменения природных свойств (качества) ценных кристаллов, в том числе снижения прочностных свойств, при обработке МЭМИ не происходило. Данный факт подтверждается микроскопическими исследованиями кристаллов до и после электромагнитной импульсной обработки, а также данными микротвердомерии. Более того, появление в структуре алмаза пластинчатых интерстициальных образований – плейтлетс (V2-центр), может способствовать увеличению прочностных свойств алмаза вследствие дисперсионного упрочнения кристаллов (Налетов и др., 1974).

Наиболее существенным изменением технологических свойств алмаза под влиянием МЭМИ является очищение поверхности кристаллов от примесей посторонних минеральных фаз, таких как пленки карбонатов, сульфатов,

глинистых минералов и гидроокислов, что подтверждено данными оптической и электронной микроскопии. Удаление гидрофильных фаз с поверхности алмаза приводило к улучшению его флотационных характеристик. В результате экспериментов по беспенной флотации установлено, что флотационная активность природных алмазов увеличивалась на 14% после предварительной обработки МЭМИ в течение  $t_{\text{treat}} = 150$  с, при этом содержание гидрофильных нефлотируемых кристаллов значительно уменьшалось при  $t_{\text{treat}} = 10-30$  с. Таким образом, способ обработки геоматериалов наносекундными МЭМИ может быть рекомендован для модификации структурно-химических, физико-химических и технологических свойств поверхности алмазных кристаллов в целях интенсификации таких процессов обогащения алмазов, как флотация и липкостная сепарация.

## **5.2. Рациональные параметры и условия электромагнитной импульсной обработки алмазосодержащих кимберлитов**

Экспериментальное обоснование и выбор рациональных технологических режимов электромагнитной импульсной обработки алмазоносных кимберлитов проводили с учетом изменения времени воздействия МЭМИ  $t_{\text{treat}}$  (дозы электромагнитного излучения) и следующих эффективных изменений структурно-химических, механических, физико-химических и флотационных свойств кристаллов алмаза и породообразующих минералов в зависимости от  $t_{\text{treat}}$ :

1. Микротвердость породообразующих минералов кимберлита уменьшалась с увеличением продолжительности воздействия МЭМИ; существенное снижение микротвердости породообразующих минералов кимберлита достигалось при  $t_{\text{treat}} = 10-50$  с. В то же время, по данным ИК-спектроскопии в результате импульсной обработки в алмазах образовывались пластинчатые дефекты (V2-центры), положительно влияющие на прочностные свойства кристаллов.

2. Процесс структурно-химических преобразований поверхности алмазов и породообразующих минералов имел стадийный характер. На первой стадии ( $t_{\text{treat}} = 10-30$  с) происходило дегидроксилирование поверхности породообразующих минералов, и наблюдалась деструкция минеральных пленок вторичных фаз на поверхности кристаллов алмазов, что вызывало увеличение гидрофобности алмазных кристаллов. На второй стадии ( $t_{\text{treat}} = 30-150$  с) развивался процесс гидроксирования поверхности породообразующих минералов (для оливина окисление поверхности происходило при  $t_{\text{treat}} > 10$  с) и алмазов с образованием карбонильных групп на алмазах вследствие окисления поверхностного слоя при взаимодействии с активными продуктами радиолитического разложения водно-воздушной среды, что приводило к снижению гидрофобности алмазов.

3. Электрические свойства породообразующих минералов кимберлита и алмазов в результате электроимпульсной обработки изменялись разнонаправленным образом. При  $t_{\text{treat}} = 10-30$  с электрокинетический потенциал алмаза изменялся незначительно,  $\zeta$ -потенциал оливина и серпентина снижался, а кальцита – увеличивался. При увеличении длительности воздействия МЭМИ  $\zeta$ -потенциал алмаза увеличивался в области отрицательных значений, по всей видимости, вследствие окисления поверхности кристаллов. В то же время для оливина и кальцита зафиксировано снижение электрокинетического потенциала, что также отражает процесс гидроксирования их поверхности.

4. Продолжительное воздействие МЭМИ при  $t_{\text{treat}} = 150$  с вызывало увеличение флотационной активности алмазов на 14%, что обусловлено очищением поверхности кристаллов от гидрофильных минеральных примесей. Однако максимальное содержание (число) гидрофобных флотируемых кристаллов достигалось в результате электроимпульсной обработки уже в течение  $t_{\text{treat}} = 30$  с.

Анализ результатов по изменению краевого угла смачивания породообразующих минералов кимберлита, характеризующего флотационную активность минералов, указывает на увеличение гидрофильных свойств



поверхности серпентина при  $t_{\text{treat}} = 30$  с. Для кальцита и оливина происходило увеличение гидрофильных свойств при  $t_{\text{treat}} > 10$  с и  $t_{\text{treat}} > 30$  с соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о положительном воздействии МЭМИ на эффективность разделения алмаза и породообразующих минералов кимберлитов. С учетом энергозатрат на тонну руды (в лабораторных условиях  $W_{\text{уд}} \approx 1,7$  кВт·ч) можно сделать вывод о целесообразности применения режимов **кратковременных** импульсных энергетических воздействий для интенсификации процессов дезинтеграции, направленного изменения структурно-химического и энергетического состояния поверхности минералов, а также изменения флотационных свойств кристаллов алмаза и минералов породы (кальцита, оливина и серпентина).

В результате проведенных исследований экспериментально установлены и обоснованы следующие условия и рациональные параметры электромагнитной импульсной обработки алмазосодержащего минерального сырья: обработка геоматериалов на воздухе при стандартных условиях, соотношение Т : Ж от 5:1 до 3:1; электрофизические параметры МЭМИ – длительность импульса не более 10 нс, длительность фронта импульса – 1–5 нс, амплитуда импульса  $U_a \sim 20–30$  кВ, напряженность электрического поля  $\sim 10^7$  В/м, энергия в импульсе 0,1 Дж, частота повторения импульсов 100 Гц; рекомендованный диапазон изменения времени электроимпульсной обработки  $t_{\text{treat}} = 10–30$  с (доза электромагнитного излучения – число импульсов  $N_{\text{imp}} = 10^3–3 \times 10^3$ ).

### **5.3. Рекомендации по применению способа обработки геоматериалов наносекундными МЭМИ в технологическом процессе обогащения алмазосодержащих кимберлитов (на примере фабрики №3 Мирнинского ГОКа)**

Для оценки возможности применения способа обработки кимберлитовых руд МЭМИ в непрерывном режиме в условиях технологического процесса обогащения алмазосодержащего минерального сырья, необходимо проанализировать такие факторы, как *минимальный и максимальный размер* обрабатываемых минеральных частиц и относительная *влажность* пульпы.

Как было установлено ранее (Бунин, 2009), минимальный размер обрабатываемой МЭМИ минеральной частицы должен быть не менее 100 мкм, что определяется условиями формирования зоны повреждений (трещиноватости) вокруг канала электрического пробоя в частице для повышения эффективности процесса дезинтеграции (раскрытия) минеральных сростков при последующем измельчении. Максимальный размер минеральных частиц составляет 2–3 мм (максимально 5 мм), что обусловлено необходимостью формирования слоя руды заданной толщины для обеспечения равномерности воздействия МЭМИ на минералы руды в условиях непрерывной подачи геоматериала в зону электроимпульсной обработки.

В работах (Чантурия и др., 2001; Бунин, 2009) экспериментально установлен эффект синергетического влияния МЭМИ и влаги (увлажняющей жидкости с заданном рН при соотношении Т:Ж от 5:1 до 3:1) на процессы дезинтеграции и вскрытия труднообогатимого золотосодержащего сырья и последующего извлечения золота при цианировании. Повышенное содержание жидкости приводит к энергетическим потерям вследствие поглощения электромагнитного излучения миллиметрового диапазона молекулами воды. Поэтому, для использования способа обработки МЭМИ геоматериалов с большим содержанием влаги (минеральных суспензий) должны быть проведены предварительные операции по обезвоживанию минерального сырья. Также важно отметить

необходимость применения защитного экранирования зоны размещения генератора высоковольтных импульсов.

**Несмотря** на указанные ограничения, нетепловое воздействие наносекундных МЭМИ позволяет направленным образом модифицировать физико-химические и технологические свойства порообразующих минералов кимберлита и алмазов при непрерывном режиме обработки геоматериалов и минимальных энергозатратах (1,7 кВт·ч на 1 т руды).

Принципиальная схема обогащения и доводки руды трубки «Интернациональная» на ОФ№3 МГОКа АК «АЛРОСА» (Рисунок 5.1) представляет собой классическую «замкнутую» схему, применяемую в России для обогащения алмазоносных кимберлитов (Авдохин, Чернышева, 2010). Схема включает следующие операции (стадии): дробление, самоизмельчение и последующее разделение продукта на несколько классов крупности, каждый из которых относится к определенному процессу (стадии) переработки руды. Класс крупности более 5 мм обогащают методом рентгенолюминесцентной сепарации (РЛС). Для выделения класса менее 5 мм используются методы РЛС, тяжелосредного обогащения, гравитационной, липкостной сепарации и флотации. Следует отметить, что в условиях «замкнутой» схемы хвосты обогащения различных стадий возвращают в начало процесса обогащения на доизмельчение и последующую переработку (циркуляция).

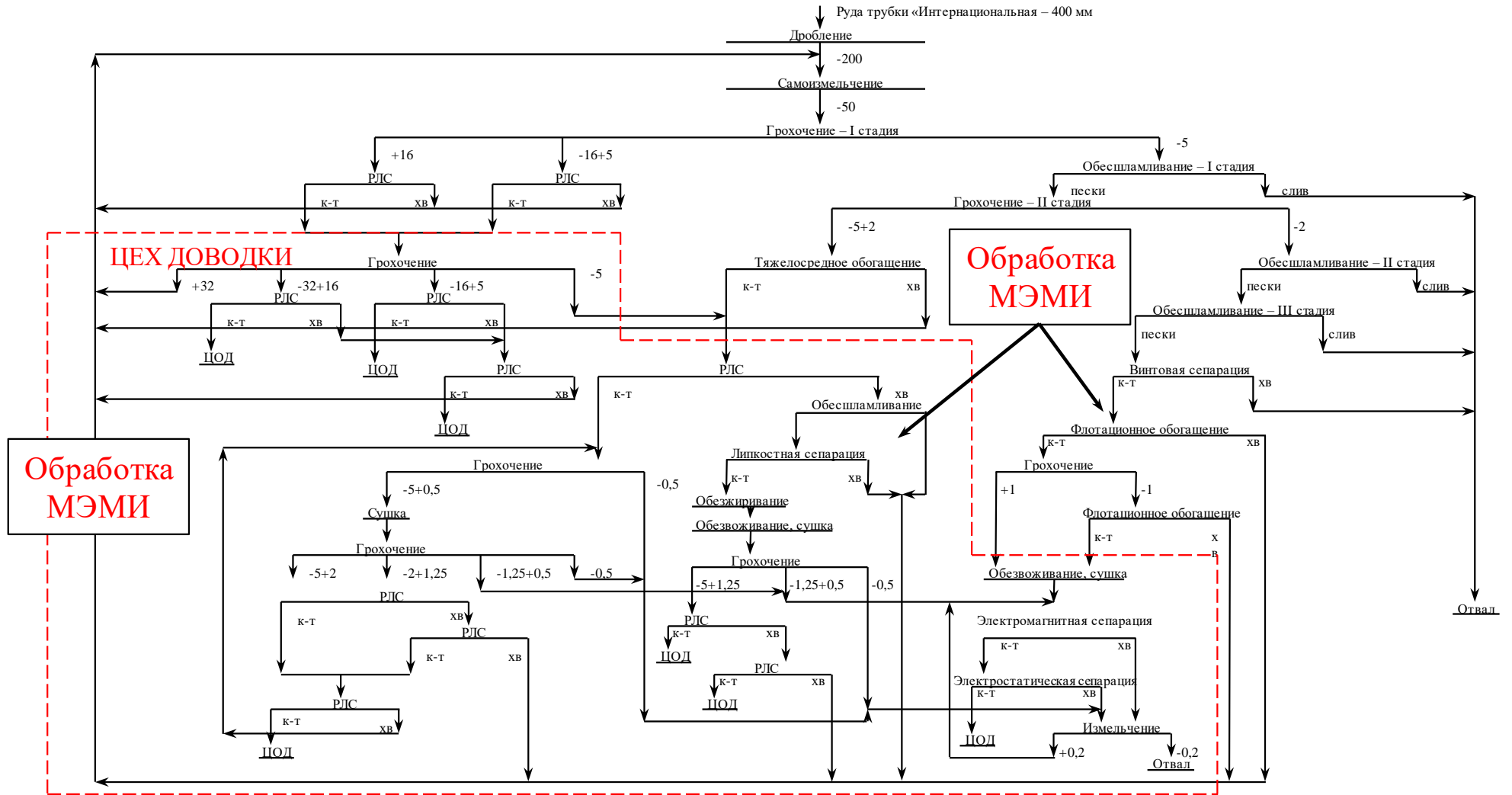


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема обогащения и доводки руды трубки «Интернациональная» на ОФ№3 МГОКа АК «АЛРОСА» (Отчет независимых экспертов о запасах и ресурсах алмаза групп компаний «Алроса», 2013) и предполагаемая область применения МЭМИ в технологическом процессе

В результате анализа особенностей технологической схемы обогащения кимберлитовой руды, преимуществ и ограничений способа обработки геоматериалов МЭМИ можно сделать вывод о возможности и эффективности применения данного вида импульсного энергетического воздействия для переработки (обработки) хвостов обогатительных операций, направленных на доизмельчение (циркуляция), относящихся к классу крупности руды менее 5 мм. Проведенные исследования изменения физико-химических, структурных и технологических свойств свидетельствует о целесообразности применения режимов кратковременных импульсных энергетических воздействий для направленного изменения структурно-химического состояния поверхности, механических и флотационных свойств кристаллов алмазов и породообразующих минералов кимберлитов. В этом случае следует ожидать реализации за счет предварительной электромагнитной импульсной обработки руды следующих положительных эффектов:

1 - интенсификация процесса дезинтеграции кимберлитовой породы перед операцией доизмельчения хвостов (циркуляции), повышение селективности раскрытия минеральных сростков и сохранности алмазов в мельницах самоизмельчения;

2 - направленная модификация структурно-химических и технологических свойств гидрофильных алмазов для повышения эффективности извлечения ценных кристаллов из хвостов обогащения (циркуляции), а также контрастное изменение физико-химических и механических свойств минералов породы (кальцита, оливина, серпентина).

Для реализации эффекта направленного изменения флотационных свойств алмазов и породообразующих минералов кимберлитов (2) рационально применение метода МЭМИ для обработки концентратов перед операциями липкостной сепарации и флотации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе для решения проблемы интенсификации процессов обогащения алмазосодержащих кимберлитов и извлечения алмазов из руд впервые применен способ нетеплового воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения (МЭМИ), характеризующийся высокой селективностью действия на минеральные компоненты с различными электро- и теплофизическими свойствами, низкими энергозатратами и высокой технологичностью используемого оборудования.

1. В результате комплексных исследований состава, структуры и свойств минералов алмазосодержащих кимберлитов с использованием современных физико-химических методов анализа вскрыты механизмы разупрочнения (дезинтеграции), образования дефектов в кристаллах, структурных преобразований поверхности и модификации структурно-чувствительных (оптико-спектроскопических, донорно-акцепторных, электрических, физико-химических, механических и технологических) свойств алмазов и основных породообразующих минералов кимберлитов (оливина, серпентина и кальцита) в условиях нетеплового воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения (МЭМИ).

2. Экспериментально установлены (методы РЭМ–РСМА, РФЭС, адсорбционно-фотометрического анализа, электрофоретического рассеяния света, микротвердометрии) закономерности изменения физико-химических свойств породообразующих минералов кимберлита и основные стадии процесса структурно-химических преобразований поверхности оливина, серпентина и кальцита при воздействии МЭМИ:

(1) начальная стадия ( $t_{\text{reat}} \cong 10-30$  с) – разупорядочение структуры поверхности породообразующих минералов (*серпентина*) вследствие проявления эффекта межслоевой или структурной высоковольтной поляризации природных минералов-диэлектриков и воздействия на минеральную поверхность активных продуктов излучения плазмы искрового разряда ( $O_3$  и  $H_2O_2$ ); образование незавершенных электрических пробоев в местах скопления металлсодержащих

фаз на поверхности *серпентина* и *оливина*. Электроимпульсная обработка ( $t_{\text{treat}} \leq 30$  с) породообразующих минералов вызывала контрастное (разнонаправленное) изменение электрических свойств минеральных частиц, а именно, – снижение абсолютного значения электрокинетического потенциала оливина и серпентина и рост дзета-потенциала кальцита. Дегидроксилирование поверхности *кальцита* и *оливина*, вызывающее увеличение гидрофобности минералов и незначительное снижение гидрофобных свойств поверхности *серпентина*; образование трещин транскристаллитного и интеркристаллитного характера на поверхности *кальцита*, а также микрокристаллических фрагментов (микровыколов);

(2) стадия интенсивной электроимпульсной обработки при  $t_{\text{treat}} > 30$  с – расслоение (деструкция) поверхностного слоя *серпентина*, образование структурных дефектов, что вызывало повышение гидрофобности поверхности и электрокинетического потенциала минерала; гидроксилирование поверхности *оливина* и *кальцита*, обуславливающее снижение гидрофобности поверхности и дзета-потенциала минералов. Максимальное относительное изменение (уменьшение) микротвердости ( $\Delta HV_{\text{омн}}$ ) породообразующих минералов в результате нетеплового воздействия МЭМИ составило для оливина 62%, кальцита – 66%, серпентина – 42%, связующей массы кимберлитовой породы на 44%.

3. Вскрыт и экспериментально обоснован (ИКФС, РЭМ–РСМА) механизм электрического разрушения гидрофильных пленок вторичных минеральных фаз (оксидов и гидроксидов железа, сульфата кальция, примазок глинистых минералов) на поверхности алмазов, которые при воздействии МЭМИ – вследствие инъекции носителей заряда (электронов) в диэлектрическую пленку, образования объемного заряда в системе "алмаз–минеральное образование", формирования и распространения микроканалов электрического пробоя – претерпевали частичное разрушение и удалялись с поверхности алмазов, что приводило к изменению гидрофильно-гидрофобного состояния кристаллов, а именно – снижению числа гидрофильных алмазов изучаемой коллекции на 22% (с 45% до 23%; минимум достигался при  $t_{\text{treat}} \sim 150$  с) и увеличение числа

кристаллов со смешанными свойствами и гидрофобных алмазов на 16 % (с 55% до 71%) при  $t_{treat} \leq 50$  с.

4. С использованием методов РФЭС и адсорбции кислотно-основных индикаторов установлено, что в результате воздействия МЭМИ происходило усиление донорной способности (основности) поверхности синтетических алмазов (АС-120) при кратковременной электроимпульсной обработке ( $t_{treat} \leq 10$  с), а также следующие структурно-химические преобразования поверхности кристаллов: - гидроксилирование при  $t_{treat} \geq 30$  с и гидрирование ( $t_{treat} \geq 50$  с) поверхности, что сопровождалось ростом дзета-потенциала в области отрицательных значений, а при увеличении  $t_{treat}$  до 100–150 с – усиление акцепторной способности поверхности алмазов.

5. Для алмазов из группы среднеазотных кристаллов с высокой концентрацией азота в агрегированной форме  $N_B \sim 35\text{--}65\%$  впервые установлен (ИКФС) эффект последовательного повышения концентрации дефектов типа *B2* (плейтлетс) с увеличением дозы электромагнитного излучения, причем без глубокой структурной перестройки и повреждения структуры кристаллов алмаза (концентрация и распределение азотных центров в кристаллах не изменялись).

Таким образом, экспериментально показано, что воздействие МЭМИ вызывает разупрочнение поверхностного слоя и уменьшение микротвердости породообразующих минералов в целом на 40–66%, а также образование дополнительных *B2*-дефектов в кристаллах алмаза, которые вследствие дисперсионного упрочнения кристалла, предположительно, будут способствовать повышению прочностных свойств алмазов.

6. Для мономинеральной флотации природных технических алмазов установлен и экспериментально обоснован рациональный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки кристаллов ( $t_{treat} \leq 30$  с,  $N_{imp} \leq 10^3$ ), при котором существенно (на  $\sim 9\%$ ) повышалась флотируемость алмазов (с 47% до 56%), а число нефлотируемых кристаллов снижалось с 53 % до 44 %. При увеличении интенсивности (продолжительности) импульсных



энергетических воздействий ( $t_{\text{reat}} \cong 50 - 150$  с;  $N_{\text{imp}} \cong 1,5 \times 10^4$ ) флотированность алмазов последовательно повышалась до 61%.

7. Экспериментально обоснована эффективность нетеплового воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения на природные минералы-диэлектрики, и даны рекомендации по практическому применению способа обработки геоматериалов МЭМИ в технологическом процессе обогащения алмазосодержащих кимберлитов, а именно – для переработки хвостов обогатительных операций, направленных на доизмельчение (циркуляция), относящихся к классу крупности руды менее 5 мм, а также концентратов перед операциями липкостной сепарации и флотации.

Полученные результаты показали принципиальную возможность использования импульсных энергетических воздействий (МЭМИ) для повышения эффективности разупрочнения порообразующих минералов кимберлитов, обеспечения сохранности кристаллов алмазов при измельчении кимберлитовой породы в мельницах самоизмельчения, направленного изменения физико-химических и технологических свойств природных минералов-диэлектриков и совершенствования технологического процесса извлечения алмазов из руд.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:**

1. Авдеев, С. Е. Рентгенолюминесцентные сепараторы ОАО «НПП «Буревестник» - аппаратурная основа российской технологии обогащения алмазосодержащего сырья / С. Е. Авдеев, А. Ф. Махрачёв, Л. В. Казаков, А. И. Левитин, В. Г. Морозов // Горный журнал. - 2005. - №7. - С. 105-107.
2. Авдохин, В. М. Современные технологии обогащения алмазосодержащих кимберлитов / В. М. Авдохин, Е. Н. Чернышева // Горный информационно-аналитический бюллетень. - Отдельный выпуск №1. Труды научного симпозиума «Неделя горняка-2010». – 2010. - С. 465-477.
3. Авдохин, В.М. Основы обогащения полезных ископаемых: Учебник для вузов: том 2: технологии обогащения полезных ископаемых / В.М. Авдохин. - М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2006. - 310 с.
4. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. 568 с.
5. Алексенский, А.Е., Осипов В.Ю., Вуль А.Я., Бер Б.Я., Смирнов А.Б., Мелехин В.Г., Adriaenssens G.J., Iakoubovskii К. Оптические свойства слоев наноалмазов / А.Е. Алексенский, В.Ю. Осипов, А.Я. Вуль, Б.Я. Бер, А.Б. Смирнов, В.Г. Мелехин, G.J. Adriaenssens, К. Iakoubovskii. // ФТТ. – 2001. – Т. 43. – № 1. – С. 140-145.
6. Алешин, В. Г. Химия поверхности алмаза / В. Г. Алешин, А. А. Смехнов, В. Б. Крук. — Киев: Наук. думка, 1990.- 200 с.
7. Анашкина, Н.Е. Применение метода ИК-фурье-спектроскопии для оценки технологических свойств и качества алмазного сырья / Н.Е. Анашкина, Г.К. Хачатрян // Руды и металлы. – 2015. – № 3. – С. 70-77.
8. Андреев, Е.Е. Дробление, измельчение и подготовка сырья к обогащению / Е.Е. Андреев, О.Н. Тихонов. - С-Пб., 2007,- 440 с.
9. Афанасьев, В.П. Морфология и морфогенез индикаторных минералов кимберлитов / В.П. Афанасьев, Н.Н. Зинчук, Н.П. Похиленко. – Новосибирск: Филиал «Гео» Изд-ва СО РАН, Изд. Дом «Манускрипт», 2001. -276 с.

10. Батоева, А.А. Перспективы применения низконапорной гидродинамической кавитации в процессах очистки сточных вод / А.А. Батоева, Д.Г. Асеев, М.Р. Сизых, М.С. Хандархаева // Вода: химия и экология. – 2001. - №9. – С. 27-31.
11. Бери, Л. Минералогия: Теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы: Пер. с англ. / Л. Бери, Б. Мейсон, Р. Дитрих. - М.: Мир, 1987. – 592 с.
12. Блинова, Г.К. Структурные примеси как индикаторы механизма роста природных кристаллов алмаза / Г.К. Блинова // Докл. АН СССР. – 1987. - Т.294. - № 4. - С.868-871.
13. Бокий, Г.Б. Природные и синтетические алмазы / Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев, А.М. Налетов, В.И. Непша. – М.: Наука, 1986. – 220 с.
14. Бочкарев, Г.Р. Энергетические воздействия и их роль при интенсификации процессов рудоподготовки и обогащения труднообогатимого минерального сырья сложного состава / Г.Р. Бочкарев, В.И. Ростовцев // Труды конференции с участием иностранных ученых «Фундаментальные проблемы формирования техногенной геосреды». Т.1. «Геотехнологии». Новосибирск, 2007. - С. 503-510.
15. Бунин, И. Ж. Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд: дисс. ... д-ра техн. наук: 25.00.13 / Бунин Игорь Жанович.- М., 2009.- 345 с.
16. Бунин, И.Ж. Изменение функционально-химического состава поверхности и структурных дефектов кристаллов алмазов при нетепловом воздействии высоковольтных наносекундных импульсов / И.Ж. Бунин В.А., Чантурия, Н.Е. Анашкина, М.В. Рязанцева, Е.В. Копорулина, Г.К. Хачатрян // Известия Российской академии наук. Серия физическая. - 2017. - Т. 81. - № 3. - С. 397-401.
17. Бунин, И.Ж. Изменение функционально-химического состава поверхности и микротвердости минералов кимберлитов при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения / И.Ж. Бунин, В.А. Чантурия, М.В. Рязанцева,

Н.Е. Анашкина, Е.В. Копорулина // Известия РАН. Серия. «Физическая». – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 712-717.

18. Бунин, И.Ж. О способах повышения эффективности обогащения вкрапленных медно-никелевых руд / И.Ж. Бунин, И.А. Хабарова, Т.В. Недосекина, В.В. Гетман // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2009. - Т. 14. - № 12. - С. 42-52.

19. Бунин, И.Ж. Экспериментальное исследование нетеплового воздействия мощных электромагнитных импульсов на упорное золотосодержащее сырье / И.Ж. Бунин, Н.С. Бунина, В.А. Вдовин, П.С. Воронов, Ю.В. Гуляев, А.В. Корженевский, В.Д. Лунин, В.А. Чантурия, В.А. Черепенин // [Известия Российской академии наук. Серия физическая](#). - 2001. - Т. 65. - № 12. - С. 1788-1792.

20. Бунин, И.Ж. Экспериментальное обоснование механизма импульсных энергетических воздействий на структурно-химические свойства и микротвердость порообразующих минералов кимберлитов / И.Ж. Бунин, В.А. Чантурия, Н.Е. Анашкина, М.В. Рязанцева // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2015. - № 4. - С. 130-142.

21. Бучаченко, А.Л. Магнитопластичность и физика землетрясений. Можно ли предотвратить катастрофу? / А.Л. Бучаченко // Успехи физических наук. – 2014. – Т. 184. – № 1. – С. 101-108.

22. Вайсберг, Л.А. Дезинтеграция кимберлитовых руд, обеспечивающая сохранность кристаллов алмазов / Л.А. Вайсберг, Л.П. Зарогатский, А.Н. Сафронов // Обогащение руд. - 2003. - № 3. - С. 16-20.

23. Веремеенко, М. Д. Изучение изменения поверхности сфалерита в процессе флотации методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М. Д. Веремеенко, П. М. Соложенкин, В. И. Нефедов, Г. Ю. Лупатов // Изв. АН Тадж. ССР, Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. — 1986. — № 2. – С. 104-109.

24. Верхотуров, М.В. Обогащение алмазов / М.В. Верхотуров, С.А. Амелин, Н.И. Коннова // Международный журнал экспериментального образования.– 2012. – № 2. – С. 61.

25. Верхотуров, М.В. Обогащение алмазов :учеб. пособие – 2-е изд., перераб. И доп. / М.В. Верхотуров, С.А. Амелин, Н.И. Коннова – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. - 208 с.
26. Верхотурова, В.А. Научное обоснование и выбор оптимального варианта по восстановлению гидрофобных свойств поверхности алмазов из руды трубки «Интернациональная» / В.А. Верхотурова, И.В. Елшин, А.А. Немаров, М.Ю. Толстой, Г.Х. Островская, К.В. Федотовб, Т.В. Шеломенцева // Вестник иркутского государственного технического университета. – 2014. - №8. – С. 51-56.
27. Вечерин, П.П. Природные алмазы России / П.П. Вечерин , В.В. Журавлев, Ю.А. Квасков, Ю.А. Ключев , А.В. Красильников, М.И. Самойлович, О.В. Суходольская — М.: Полярон, 1997. - 304 с.
28. Викторов, С. Д. Оценка прочностных и деформационных характеристик минеральных компонентов горных пород методом микро- и наноиндентирования / С. Д. Викторов, Ю. И. Головин, А. Н. Кочанов, А. И. Тюрин, А.В. Шуклинов, И.А. Шуварин, Т.С. Пирожкова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2014. — № 4. — С. 46-54.
29. Винс, В. Г. Оптически активные дефекты в алмазе – закономерности образования и взаимной трансформации : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / Винс Виктор Генрихович. - Барнаул, 2011. - 208 с.
30. Гаммет, Л. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций / Гаммет Л. – М.:Мир, 1972. – 535 с.
31. Глембоцкий, В. А. Флотационные методы обогащения. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен – М.: Недра, 1981. – 304 с.
32. Годен, А.М. Флотация / Годен А.М. — М.: Госгориздат, 1959. — 653с.
33. Горячев, Б.Е. Современные методы оценки технологических свойств труднообогатимого и нетрадиционного минерального сырья благородных металлов и алмазов / Горячев Б.Е., Чекушина Т.В. // Цветные металлы. – 2005. - №1. –С.56-61.

34. Горячев, Б.Е. Технология алмазосодержащих руд. Алмазы, кимберлиты, минералы кимберлитов. Минерально-сырьевая база алмазодобывающей промышленности мира: Учебник / Б.Е. Горячев – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 326 с.
35. Губкин, А.Н. Физика диэлектриков / А.Н. Губкин. – М.: Высшая школа, 1971. – 272 с.
36. Двойченкова, Г.П. Результаты промышленных испытаний электрохимической технологии водоподготовки с малорастворимыми электродами нового типа на перделе пенной сепарации ОФ №3 МГОКа / Г.П. Двойченкова, В.Г. Миненко, А.И. Каплин, Е.Г. Коваленко // Материалы VIII Международного конгресса обогатителей. - Москва, 2011. – С. 345-347.
37. Двойченкова, Г.П. Интенсификация процесса пенной сепарации алмазосодержащего сырья на основе электрохимического метода газонасыщения водных систем / Г.П. Двойченкова, В.Г. Миненко, О.Е. Ковальчук, Г.Х. Островская, Е.Г. Коваленко // Горный журнал. – 2012. - № 12. - С.88 – 92.
38. Двойченкова, Г.П. Моделирование и исследование поверхностных свойств алмазов при использовании электрохимически модифицированных минерализованных вод / Г.П. Двойченкова, Е.Г. Коваленко, Н.И. Комарова // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2014. - №5. -С.42-47.
39. Диденко, А. Н. Исследование процессов разрушения кимберлитовой породы СВЧ-полем / А. Н. Диденко, А. С. Зельберг, А. В. Прокопенко // Известия Российской академии наук. Энергетика. - 2008. - № 2. - С. 40-54.
40. Дубровская, О.Г. Технология гидротермодинамической обработки природных и сточных вод с использованием эффектов кавитации: дисс. ... канд. техн. наук: 01.04.14, 05.23.04 / Дубровская Ольга Геннадьевна. - Красноярск, 2007. - 134 с.
41. Дюкарев, В.П. Электрохимическое кондиционирование природных северных вод в схемах водоподготовки бытовых объектов АК «АЛРОСА» / В.П.

- Дюкарев, В.Т. Калитин, Э.И. Гаценбиллер, Г.П. Двойченкова // Горный журнал. - 2000. - №7. - С.34-38.
42. Екимов, Е.А. Примесно-вакансионные комплексы в алмазе: перспективы синтеза и применений / Е.А. Екимов, М.В. Кондрин // Успехи физических наук. - 2017. - Т. 187. - № 6. - С. 577-598.
43. Закревский, В.А. Электрическое разрушение тонких полимерных пленок / В.А. Закревский, Н. Т. Сударь // Физика твердого тела. - 2005. - Т. 47. - № 5. - С. 931-936.
44. Захарова, Н.В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании / Н.В. Захарова, М.М. Сычев, В.Г. Корсаков, С.В. Мякин // Конденсированные среды и межфазные границы - 2011. - Т. 13. - № 1. - С. 56-62.
45. Зельдович, Я. Б. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике / Я. Б. Зельдович, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич // Успехи физических наук. - 1988. - Т. 155. - № 1. - С. 3-45.
46. Зинчук, Н.Н. Постмагматические минералы кимберлитов / Н.Н. Зинчук - М.: - ООО «Недра-Бизнес-центр», 2000. - 537с.
47. Зинчук, Н.Н.. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы / Н.Н. Зинчук, В.И. Коптиль. - М.: Недра, 2003. - 603 с.
48. Злобин, М.Н. Извлечение алмазов мелких классов с помощью пенофлотационных машин / М.Н. Злобин // Горный журнал. - № 4. - 1994. - С.31-33.
49. Злобин, М.Н. Разработка и промышленное освоение флотационной технологии и оборудования для извлечения алмазов из руд: автореф. дисс.... канд. техн. наук: 25.00.13 / Злобин Михаил Николаевич. - Мирный, 1995. - 24 с.
50. Злобин, М.Н. Технология крупнозернистой флотации при обогащении алмазосодержащих руд / М.Н. Злобин // Горный журнал. - 2011. - № 1. - С. 87-89.
51. Иванова, Т.А. Об особенностях процесса окисления сульфидных минералов при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов / Т.А. Иванова,

И.Ж. Бунин, И.А. Хабарова // [Известия Российской академии наук. Серия физическая](#). - 2008. - Т. 72. - № 10. - С. 1403-1406.

52. Иконникова, К.В. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие / К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Т.С. Минакова, Ю.С. Саркисов – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 85 с.

53. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

54. Каплин, А.И. Интенсификация процесса мокрого самоизмельчения кимберлитов на основе использования электрохимического кондиционирования водных систем: дисс. ... канд. техн. наук: 25.00.13 / Каплин Алексей Иванович. - Москва, 2010.- 107 с.

55. Кашкаров, П.К. Образование точечных дефектов в полупроводниковых кристаллах / П.К. Кашкаров // Соросовский образовательный журнал, 1999. – № 1. – С. 105-112.

56. [Кнэпп, Р.](#) Кавитация / Р. Кнэпп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит // М.: Мир, 1974. - 687 с.

57. Кобылкин, И.О. Исследование процесса липкостной сепарации алмазов / И.О. Кобылкин, С.Г. Пономарева // Горный журнал. - № 4. – 1994. - С.29-30.

58. Коваленко Е.Г. Разработка комбинированного термо-электрохимического метода обработки флотационных систем в процессе пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов: автореф. дис. канд. техн. наук: 25.00.13 /. Коваленко Евгений Геннадьевич. – М.: ИПКОН РАН, 2016. – 23 с.

59. Коваленко, Е.Г. Научное обоснование совместного применения тепловой и электрохимической обработки для повышения эффективности процесса пенной сепарации алмазосодержащего сырья / Е.Г. Коваленко, Г.П. Двойченкова, В.В. Поливанская // Науч. вестн. МГГУ. – 2014. – № 3. – С. 67-80.

60. Колесниченко, М.В. Содержание воды в оливинах из кимберлитов мантийных ксенолитов, трубка Удачная, Якутия / М.В. Колесниченко, Д.А.



- Зедгенизов, А.Л. Рагозин, К.Д. Литасов // Материалы конференции «VII Сибирская научно-практическая конференция молодых ученых по наукам о Земле (с участием иностранных специалистов)». – Новосибирск, 2014. - С. 75-76
61. Кудряшов, В.В. Смачивание пыли и контроль запыленности воздуха в шахтах / В.В. Кудряшов, Л.Д. Воронина, М.К. Шуринова, Ю.В. Воронина, В.А. Большаков. – М.: Наука, 1979. – 196 с.
62. Кулакова, И. И. Химия поверхности наноалмазов / И. И. Кулакова // Физика твердого тела. - 2004. - Т. 46. - Вып. 4. - С. 621 – 628.
63. Куренков, И.И. О свойствах поверхности алмаза в связи с извлечением из руд / И.И. Куренков. - Труды Института горного дела им. А.А. Скочинского. - М.: Изд. АН СССР, 1957. - Т. IV. - с. 241-251.
64. Курец, В. И. Дробление кимберлита электроимпульсным способом / В. И. Курец, Г. П. Филатов, А. Ю. Юшков // материалы Международного совещания «Плаксинские чтения – 2013». - Томск, 2013. - С. 106-109.
65. Курочкин, В.Е. Исследование функционально-химического состава поверхности кварцевого стекла, обработанного воздействием ускоренных электронов / В.Е. Курочкин, А.Н. Красовский, И.В. Васильева, С.В. Мякин, А.Л. Заграничек, А.Ю. Шмыков // Научное приборостроение. – 2008. – Т. 18. – № 2. – С. 3-9.
66. Лазарев, А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов / А.Н. Лазарев. - Ленинград: Наука, 1968. - 348 с.
67. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. – Т. VIII. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1992. – 664 с.
68. Макара, В. А. Влияние слабого магнитного поля на микромеханические и электрофизические характеристики кремния для солнечной энергетики / В. А. Макара, О. А. Коротченков, Л. П. Стебленко, А. А. Подолян, Д. В. Калиниченко // Физика и техника полупроводников. - 2013. - Т. 47. - № 5. – С. 652-657.
69. Макара, В. А. Вызванные действием магнитного поля изменения примесного состава и микротвердости приповерхностных слоев кристаллов

кремния / В. А. Макара, М. А. Васильев, Л. П. Стебленко, О. В. Коплак, А.Н. Курилюк, Ю.Л. Кобзарь, С.Н. Науменко // Физика и техника полупроводников. - 2008. - Т. 42. - № 10. - С. 1061-1064.

70. Мелик-Гайказян, В. И. Методы исследования флотационного процесса / В. И. Мелик-Гайказян, А. А. Абрамов, Ю. Б. Рубинштейн, В.М. Авдохин, П.М. Соложенкин. – М.: Недра, 1990. – 301 с.

71. Миненко, В. Г. О взаимосвязи гидрофобности и электрокинетического потенциала поверхности синтетических алмазов / В. Г. Миненко, В. И. Богачев // Обогащение руд. - 1999. - № 2. – С. 36-39.

72. Миненко, В.Г. Интенсификация липкостной сепарации алмазосодержащих руд на основе электрохимического кондиционирования водных систем: Дис. ... канд. техн. наук : 25.00.13 / Миненко Владимир Геннадьевич. - М., 2004. -123 с.

73. Миненко, В.Г. Интенсификация липкостной сепарации алмазосодержащих руд на основе электрохимического кондиционирования водных систем / В.Г. Миненко, В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова, В.И. Богачев // Материалы международного совещания «Плаксинские чтения - 2004». - Иркутск, 2004. - С. 132-133.

74. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2005. – 144 с.

75. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / Моррисон С. – М.: Мир, 1980. – 488 с.

76. Назарчук, Ю.Н. Исследование влияния размера локальной металлизации поверхности n-GaAs на картину распределения поверхностного потенциала, полученную методом атомно-силовой микроскопии / Ю.Н. Назарчук, В.А. Новиков, Н.А. Торхов // Изв. ВУЗов. Сер. Физика. – 2011. – № 3. – С. 32-35

77. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 536 с.

78. Налетов, А. М. Влияние оптически активных центров на прочностные свойства алмаза / А. М. Налетов, Ю. А. Ключев, О. Н. Григорьев, Ю.В. Мильман, В.И. Трефилов // Докл АН СССР. – 1979. - Т. 246. - №7. - С.83-86.

79. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник / В.И. Нефедов. - М.: Химия, 1984. – 256 с.
80. Нечипоренко, А.П. Дорно-акцепторные свойства поверхности твердых окислов и халькогенидов // Дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.02 / Алимпиада Павловна. – СПб, 1995. – 508 с.
81. Нечипоренко, А.П. Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых веществ / А.П. Нечипоренко, Т.А. Буренина, С.И. Кольцов // Журнал общей химии. - 1985. - № 9. - Т. 55. - С. 1907-1912.
82. Новикова, С.Ю. Физика диэлектриков / С.Ю. Новикова.– М.: Электронное издание, 2007. – 81 с.
83. Носов, Ю. Г. Последствие при испытании корунда на микротвердость / Ю. Г. Носов, Л. И. Деркаченко // Журнал технической физики. - 2003. - Т. 73. - № 10. - С. 139-142.
84. Орлов, Ю.Л. Морфология алмаза / Ю.Л. Орлов - М.: Наука, 1973. – 261 с.
85. Отчет независимых экспертов о запасах и ресурсах алмаза групп компаний «Алроса» / «Майкон Интернэшнл Ко Лимитед», Великобритания.- 2013. – 256 с.
86. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей / А. К. Пикаев. - М.: Наука, 1986. - 440 с.
87. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры силикатов / И.И. Плюснина. - М.: Изд. МГУ, 1967. – 190 с.
88. Поплавко, Ю.М. Физика активных диэлектриков / Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский. – Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2009. – 478 с.
89. Пунин, Ю.О. Курс кристаллографии. Раздел 6. Строение кристаллов / Ю.О. Пунин. – Санкт-Петербург: Кафедра кристаллографии СПбГУ. – электронный ресурс. – <http://crystal.geology.spbu.ru/studies/materials?limitstart=0>.
90. Райзер, Ю. П. Физика газового разряда / Ю. П. Райзер. - Долгопрудный: Интеллект, 2009. – 736 с.

91. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: Учеб. Методол. Пособие / ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»; сост. А.Л. Юдин. – Кемерово. - 2004. - 47 с.
92. Рид, С. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С.Дж. Б. Рид. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.
93. Рожной, А.А. Модельные исследования источников электромагнитных предвестников землетрясений // Дисс. ... канд. физ. – мат. наук: 04.00.22 / Александр Алексеевич Рожной – М., 1998. – 144 с.
94. Ролдугин, В.И. Физикохимия поверхности / В.И. Ролдугин. – М.: Долгопрудный: ИД "Интеллект", 2011. – 564 с.
95. Рудинский, М. Э. Электростатический потенциал поверхности эпитаксиальных слоев InN и его изменение при анодном окислении / М. Э. Рудинский, А. А. Гуткин, П. Н. Брунков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2012. - Т. 5. - С. 48-52.
96. Рязанцева, М.В. Механизм воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на структурно-химические и флотационные свойства пирита и арсенопирита: дис. ... канд. техн. наук : 25.00.13 / Рязанцева Мария Владимировна. - Москва, 2009. - 111 с.
97. Рязанцева, М.В. Модифицирование кислотно-основных свойств поверхности кальцита, флюорита и шеелита в процессе электромагнитной импульсной обработки / М.В. Рязанцева, И.Ж. Бунин // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2015. – № 5. – С.140-145.
98. Соболев, Е.В. Примесные центры в алмазе / Е.В. Соболев, В.И. Лисойван // Тезисы докладов XIII отчетной научной конференции. - Новосибирск, 1971. - С. 60-61.
99. Сканави, Г.И. Физика диэлектриков. Область сильных полей. Часть 2 / Г.И. Сканави. – М.: ГТТИ, 1958. – 908 с.
100. Слэтер, Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы / Дж. Слэтер. – М.: Мир, 1989. – 647 с.
101. Соболев, Е. В. Сборник: Проблемы петрологии земной коры и верхней

мантии. Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза / Е. В. Соболев. – Новосибирск: Наука, 1978. - С. 245-255.

102. Соколова М.В. Оптимизация образования озона в электрическом разряде / М.В. Соколова // Известия АН СССР. Энергетика и транспорт. – 1983. – № 6. – С. 99-107.

103. Сортировка по радиоактивным свойствам. Инновационные технологии: информационно-аналитический сборник. - Мирный: Якутнипроалмаз, 2012. - Вып. 1. - С. 34-38.

104. Таусон, В.Л. Принцип непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях / В.Л. Таусон // Доклады АН. – 2009. – Т. 425. – № 5. – С. 668-673.

105. Тирмяев, А. Ф. Отделение алмазов типа Па от сопутствующих им цирконов на основе особенностей кинетики затухания рентгенолюминесценции / А. Ф. Тирмяев, В. П. Миронов // Горный журнал. - 2007. - №6. - С. 64-67.

106. Трофимова, Э.А. Электрохимическая технология водоподготовки в процессах обогащения алмазосодержащих кимберлитов / Э.А. Трофимова, Ю.П. Диков, В.И. Богачев, Г.П. Двойченкова // Развитие новых научных направлений и технологий освоения недр Земли: Издание к 275-летию РАН и 40-летию ОГГГГН РАН. - М.: ННЦ ГП-ИГД им. А. А. Скочинского, 2000. – С. 231.

107. Урусов, В.С. Кристаллохимия. Краткий курс / В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. – М.:Наука. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 256 с.

108. Франценссон, Е.В. Петрология кимберлитов / Е.В. Франценссон. – М.: Недра, 1968. – 199 с.

109. Хабарова, И.А. Повышение контрастности физико-химических и флотационных свойств пирротина и пентландита на основе использования электромагнитного импульсного воздействия: дис. ... канд. техн. наук : 25.00.13 / Хабарова Ирина Анатольевна. - Москва, 2011. - 107 с.

110. Хачатрян, Г.К. (а). Азот и водород в алмазах мира как индикаторы их генезиса и критерии прогноза и поисков коренных алмазных месторождений // Дис...докт. геолого-минералогических наук: 25.00.11. / Хачатрян Галина Карленовна. – М.: ФГУП ЦНИГРИ, 2009. – 254 с.

111. Хачатрян, Г.К. (б). Азотные и водородные центры в алмазе, их генетическая информативность и значение для решения прогнозно-поисковых задач / Г.К. Хачатрян // Руды и металлы. – 2009. – № 4. – С. 73-80.
112. Хачатрян, Г.К. Типоморфизм алмазов Якутии по данным ИК-спектроскопии/ Г.К. Хачатрян // Геологические аспекты минерально-сырьевой базы Акционерной компании «АЛРОСА», современное состояние, перспективы, решения. - Мирный, 2004. - С. 322-326.
113. Хачатрян, Г.К. Усовершенствованная методика оценки концентраций азота в алмазе и ее практическое применение / Г.К.Хачатрян // Геологические аспекты минерально-сырьевой базы АК «АЛРОСА». – Мирный, 2003. – С. 319-321.
114. Хмельницкий, Р.А. Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера / Р.А. Хмельницкий // Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185. – № 2. – С. 143-159.
115. Чантурия, В. А. Об автоэмиссионных свойствах сульфидных минералов при воздействии мощных наносекундных импульсов / В. А. Чантурия, И. Ж. Бунин, А.Т. Ковалев //Известия РАН. сер. Физическая. – 2007. – Т. 71. – № 5. – С. 570-573.
116. Чантурия, В. А. Концентрация энергии в электрических разрядах между частицами полупроводниковых сульфидных минералов при воздействии мощных наносекундных импульсов / В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, А.Т. Ковалев // Известия РАН. сер. Физическая. – 2008. – Т. 72. – № 8. – С. 1118-1121.
117. Чантурия, В. А. Наносекундные электрические разряды между частицами полупроводниковых сульфидных минералов в водной среде / В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, А.Т. Ковалев // Известия РАН. сер. Физическая. – 2009. – Т. 73. – № 5. – С. 726-729.
118. Чантурия, В. А. Изменение состава функционального покрова природных и синтетических алмазов при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов / В. А. Чантурия, Н.Е. Анашнина, И.Ж. Бунин, Г.К. Хачатрян // Руды и металлы. - 2016. - Т. 4. - С. 98-110.

119. Чантурия, В. А. Изменение технологических свойств алмазов в условиях переработки вторично измененных кимберлитов / В. А. Чантурия, Г. П. Двойченкова, О. Е. Ковальчук, Е. Г. Коваленко // Руды и металлы. — 2013. — № 3. — С. 48-55.
120. Чантурия, В. А. Минеральные и органические нанобразования на природных алмазах: условия их формирования, методы их удаления / В. А. Чантурия, Э. А. Трофимова, В. И. Богачев, Г. П. Двойченкова // Горный журнал. — 2010. — № 7. — С. 68-71.
121. Чантурия, В. А. Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира / В. А. Чантурия, С. С. Бондарь, К. В. Годун, Б. Е. Горячев // Горный журнал. — 2015. — № 3. — С. 67—75.
122. Чантурия, В. А. Особенности состава поверхности гидрофильных алмазов и их роль в процессе пенной сепарации / В. А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, О. Е. Ковальчук, А.С. Тимофеев // ФТПРПИ. — 2015. — № 6. — С. 173-181.
123. Чантурия, В.А. Нетрадиционные высокоэнергетические методы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов / В.А. Чантурия, И. Ж. Бунин // [ФТПРПИ](#). -2007. - № 3. - С. 107-128.
124. Чантурия, В.А. Влияние мощных наносекундных импульсов на технологические свойства упорных золотосодержащих продуктов и железистых кварцитов / В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, А.В. Зубенко // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2006. - № 8. - С. 365-373.
125. Чантурия, В.А. Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов / В.А. Чантурия, Ю.В. Гуляев, В.Д. Лунин, И.Ж. Бунин, В.А. Черепенин, В.А. Вдовин, А.В. Корженевский // Доклады Академии наук. - 1999. - Т. 366. - № 5. - С. 680-683.
126. Чантурия, В.А. Использование мощных электромагнитных импульсов в процессах дезинтеграции и вскрытия упорного золотосодержащего сырья / В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, В.Д. Лунин, Ю.В. Гуляев, Н.С. Бунина, П.С. Вдовин, А.В. Корженевский, В.А. Черепенин // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2001. - № 4. - С.95-106.

127. Чантурия, В.А. Исследование влияния высокоимпульсных (pulsed power) воздействий на физико-химические свойства поверхности сульфидных минералов и продуктов обогащения / В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, Т.А. Иванова, Т.А. Недосекина // Горный информационно-аналитический бюллетень (ГИАБ). – 2005. - № 8. - С. 313-319.
128. Чантурия, В.А. Классификация минеральных образований на поверхности природных алмазных / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2016.— №3.— С. 116-122.
129. Чантурия, В.А. Комбинированные процессы извлечения алмазов из метасоматически измененных кимберлитовых пород / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, И.Ж. Бунин, В.Г. Миненко, Е.Г. Коваленко, Ю.А. Подкаменный // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2017. – № 2. – С. 117-127.
130. Чантурия, В.А. Механизмы дезинтеграции минеральных сред при воздействии мощных электромагнитных импульсов / В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, А.Т. Ковалев // Известия АН. Серия. «Физическая». – 2004. - Т. 68 - № 5. - С. 629-631.
131. Чантурия, В.А. Нанообразования на поверхности природных алмазов / В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова, В.И. Богачев, Ю.П. Диков // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2009. - Т. 14. - № 12. - С. 35-41.
132. Чантурия, В.А. Обогащение алмазосодержащих кимберлитов / В.А. Чантурия, Б.Е. Горячев // сборник: Прогрессивные технологии комплексное переработки минерального сырья; под. ред. В. А. Чантурия. — М.: Изд. дом “Руда и металлы”, 2008. – С. 151-163.
133. Чантурия, В.А. Связь поверхностных и технологических свойств алмазов при обогащении кимберлитов / В.А. Чантурия, Э.А. Трофимова, Ю.П. Диков, Г.П. Двойченкова, В.И. Богачев, А.В. Зуев // Горный журнал. - 1998. - №11-12. - С. 52-56.



134. Чантурия, В.А. Синергетическое влияние мощных электромагнитных импульсов и поровой влаги на вскрытие золотосодержащего сырья / В.А. Чантурия, Ю.В. Гуляев, И.Ж. Бунин, В.А. Вдовин, А.В. Корженевский, В.Д. Лунин, В.А. Черепенин // Доклады АН. – 2001. – Т. 379. – № 3. – С. 372-376.
135. Чантурия, В.А. Современные методы изучения сорбции жирнокислотных собирателей на минералах апатит–штаффелитовых руд / В.А. Чантурия, Ю.Е. Брыляков, Е.В. Копорулина, М.В. Рязанцева, И.Ж. Бунин, И.А. Хабарова, А.Н. Краснов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2014. — № 4. — С. 136-149.
136. Чантурия, В.А. Современные методы интенсификации процессов обогащения и доводки алмазосодержащего сырья класса -5 мм / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, Э.А. Трофимова, А.С. Чадаев, И.В. Зырянов, Г.Х. Островская // Горный журнал. - 2011.- № 1. - С. 71-74.
137. Чантурия, В.А. Экспериментальные исследования физико-химических методов очистки поверхности алмазных кристаллов от депрессирующих минеральных примесей / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.И. Каплин, Г.П. Двойченкова, Г.Х. Островская, О.Е. Ковальчук, Е.Г. Коваленко // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2012. – Вип. 48(89). – С. 136-143.
138. Чантурия, В.А. Электрохимические методы интенсификации процессов флотации / В.А. Чантурия, В.Д. Лунин. - М.: Наука, 1983. - 144 с.
139. Шафеев, Р. Ш. Влияние ионизирующих излучений на процесс флотации / Р. Ш. Шафеев, В. А. Чантурия, В. П. Якушкин. — М.: Наука, 1973. — 58 с.
140. Шпак А.Л., Ульберг З.Р. Перцов А.В., Перцов Н.В., Чураев Н.В. Коллоидно-химические основы нанонауки / Под. ред. А.Л. Шпака и З.Р. Ульберга. – К.: Академперіодика, 2005. – 446 с.
141. Юсупов, Т.С. Механическая активация минералов перед процессами химического обогащения / Т.С. Юсупов // Физические и химические основы переработки минерального сырья. - 1982. – С.118-123.

142. Юшкин, Н. П. Механические свойства минералов / Н. П. Юшкин. — Л.: Наука, Ленингр. отд., 1971. — 284 с.
143. Яковлев, В.Н. Повышение извлечения алмазов и селективности процесса рентгенолюминесцентной сепарации при обогащении алмазосодержащих руд / В.Н. Яковлев, И.А. Макалин, А.В. Иванов // Горное оборудование и электромеханика. - 2009. - № 6. - С. 50-53.
144. Azevedo, A.F. Surface characterization of NCD films as a function of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> carbon and oxygen content / A.F. Azevedo, J.T. Matsushima, F.C Vicentin, M.R. Baldan, N.G. Ferreira // Applied Surface Science. – 2009. – V. 255. – № 13. – P. 6565-6570.
145. Bursill, L.A. Agregation and dissolution of small and extended defect structures in type I a diamond / L.A. Bursill, R.W. Glaisher // Amer. Miner. - 1985. - Vol. 70. - P. 608-618.
146. Chanturiya, V.A. Non-traditional highly effective breaking-up technology for resistant gold-containing ores and beneficiation products / V.A. Chanturiya, Yu.V. Gulyaev, I.J. Bunin, V.D. Lunin, G.V. Sedelnikova // В сборнике: Proceedings of XXII International Mineral Processing Congress. - 2003. - С. 232-241.
147. Chanturiya, V.A. Theory and applications of high-power nanosecond pulses to processing of mineral complexes / V.A. Chanturiya, I.Z. Bunin, M.V. Ryazantseva, L.O. Filippov // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. - 2011. - Vol. 32. - № 2. - С. 105-136.
148. Crundwell, F.K. The mechanism of dissolution of forsterite, olivine and minerals of the orthosilicate group / F.K. Crundwell // Hydrometallurgy 150. – 2014. - 68–82 p.
149. Dai, W. Microstructure and property evolution of Cr-DLC films with different Cr content deposited by a hybrid beam technique / W. Dai, P. Ke, A. Wang // Vacuum. – 2011. – V. 85. – № 8. – P. 792.
150. Davies, G. The A nitrogen aggregate in diamond its symmetry and possible structure / G. Davies // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1976. - Vol. 9. - P. L537-L542.

151. Evans, T. Conversion of platelets into dislocation loops and voidite formation in type IaB diamonds / T. Evans, I. Kiflawi, W. Luyten, G. van Tendeloo, G. S. Woods. // Proc. R. Soc. Lond. A. - 1995. - Vol. 449. - P. 295–313.
152. Farmer, V. C. The infrared spectra of minerals / Farmer V. C. - London: Mineralogical society, 1974. - 646 p.
153. FENG, B. Mechanisms of surface charge development of serpentine mineral / FENG B., LU Y., FENG Q., DING P., LUO N. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23. – 2013. -1123-1128 p.
154. Gardner, S.D. Surface Characterization of Carbon Fibers Using Angle-Resolved XPS and ISS / S.D. Gardner, C.S. Singamsetty, G.L. Booth, G.R. He, U. Charles, Jr. Pittman // Carbon. – 1995. – Vol. 33. – № 5. – P. 587-595.
155. Goss, J. P. Extended defects in diamond: the interstitial platelet / J.P. Goss, B. J. Coomer, R. Jones, Ö Sven // Phys. Rev. - 2003. - B. 67(16)
156. Hamilton, V. E. Thermal infrared (vibrational) spectroscopy of Mg–Fe olivines: a review and application to determining the composition of planetary surfaces / V. E. Hamilton // Chemie der Erde. — 2009. — Vol. 70. — P. 7-33.
157. Kaczmarek, S. M. Recharging process of Cr ions in  $\text{MgSiO}_4$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals under influence of annealing and  $\gamma$ –irradiation / S. M. Kaczmarek, W. Chen, G. Boulon // Crystal Research Technology. — 2006. — № 1. — P. 41-47.
158. Lee, Y.S. Surface properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes / Y.S. Lee, T H. Cho, B.K. Lee, J. S. Rho, K. H. An, Y. H. Lee. // Journal of fluorine chemistry. – 2003. – V. 120. – № 2. – P. 99-104.
159. Mahrouqi, D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution / D. Al Mahrouqi, J. Vinogradov, M. D. Jackson // Advances in Colloid and Interface Science. – 2016. – v. 240. - 60-76 p.
160. Mateos, P. J. M. / Pascau Javier Image Processing with ImageJ / P. J. M. Mateos. – Packt Publishing, 2013. – P.140.
161. Melitz, W. Probe Force Microscopy and its Application / W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee // Surface Science Reports. - 2011. - № 1. - Vol. 66. - P. 1-27.

162. Mohammadnejad, S. Effect of grinding on the preg-robbing potential of quartz in acidic chloride medium / S. Mohammadnejad, J.L. Provis., J.S.J. van Deventer // *Minerals Engineering*. — 2013. — Vol. 52. — P. 31-37.
163. Petrick, S. Potassium adsorption on hydrogen- and oxygen-terminated diamond(100) surfaces \ S. Petrick, C. Benndorf // *Diamond and related materials*. — 2001. — V. 10. — № 3. — P. 519-525.
164. Robertson, R. Two types of diamond / R. Robertson, J. J. Fox, A.E. Martin // *Phil. Trans. Roy. Soc.* - 1934. — Vol. A232(719). — P. 463-535.
165. Schulze, R. K. Characterization of carbonated serpentine using XPS and TEM, Energy / R. K. Schulze, M. A. Hill, R. D. Field, P. A. Papin, R. J. Hanrahan, D. D. Byler // *Conversion and Management*. — 2004. — Vol. 45. — № 20. — P. 3169-3179.
166. Stalder, A.F. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops / A.F. Stalder, T. Melchior, M. Müller, D. Saged, Th. Bluc, M. Unserd // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*. — 2010. — Vol. 364. — № 1-3. — P. 72-81.
167. Woods, G.S. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in Type I diamonds / G.S. Woods, A.T. Collins // *J. Phys. Chem. Solids*. - 1983. - Vol. 44. - № 5. - P.471—475.
168. Woods, G.S. Platelets find the infrared absorption of Type Ia diamonds / G.S. Woods // *Proc.Roy.Soc.London*. - 1986. - A 407. - P. 219-238.
169. XPS data base [Электронный ресурс] – on line: <http://srdata.nist.gov/xps/>.
170. Zakaznova-Herzog, V. P. Characterization of leached layers on olivine and pyroxenes using high-resolution XPS and density functional calculations / V.P. Zakaznova-Herzog, H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, J.S. Tse // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2014. — Vol. 72. — P. 69-86.

## Приложение

## Приложение А. Кристалломорфологические особенности и гидрофобность поверхности алмазных кристаллов

№	Разм. группа	Вес, кар	Класс Орлова	Характер образования	Степень сохранности	Форма	Степень растворения	Степень деформации	Цвет	Прозрачность	Гидрофоб.	Другие особенности
1	-2+1	0,062	I	Монокристалл	Целый	Додекаэдроид	Незначительная	Не искажен	Бесцв.	Прозр.	-	Черные включения
2	-2+1	0,097	V	Сросток	Целый	Перех. Октаэдр-додекаэдроид	Сильная	Сильная	Черно-серый	Непрозр.	-	Ожелезнен
3	-2+1	0,040	I	Монокристалл	Расколотый	Додекаэдроид	Сильная	Сильная	Серый	Полупрозр.	+	Каверны, трещины
4	-2+1	0,093	V	Сросток	Обломок	Перех. Октаэдр-додекаэдроид	Сильная	Слабая	Серо-бурый	Полупр.	-	Каверны, трещины, ожелезнен
5	-2+1	0,024	I	Сросток	Обломок	Додекаэдроид	Средняя	Сильная	Бесцв.	Прозр.	+	Включения, каверны
6	-2+1	0,080	I	Монокристалл	Расколотый	Октаэдр или ромбододекаэдр	Сильная	Не искажен	Серый	Полупрозр.	-	Блочная структура
7	-2+1	0,018	I	Монокристалл	Обломок	Додекаэдроид	Средняя	Сильная	Серый	Полупрозр.	-	Конусовидная штриховка, ожелезнен
8	-2+1	0,045	I	Монокристалл	Осколок	Плоскогранная	Не раств.	Сильная	Бесцв.	Прозр.	+	
9	-2+1	0,053	I	Двойник	Целый	Октаэдр	Средняя	Сильная	Бесцв.	Прозр.	±	Ожелезнен
10	-4+2	0,148	VII	Поликристаллический сросток	Целый	неясна	Средняя	Сильная	Серый	Полупрозр.	-	Каверны, трещины
11	-4+2	0,154	I	Монокристалл	Расколотый	Додекаэдроид	Средняя	Не искажен	Бесцв.	Прозр.	+	Ожелезнен
12	-4+2	0,172	VI	Сросток	Обломок	Додекаэдроид	Сильная	Слабая	Серый	Полупр.й	+	Ожелезнен, блочная структура
13	-2+1	0,094	V	Монокристалл	Целый	Перех. октаэдр-ромбододекаэдр	Средняя	Не искажен	Серый	Полупрозр.	+	

## Приложение А (продолжение)

14	-4+2	0,172	III	Шпинелевый двойник	Обломок	Октаэдр	Сильная	Сильная	Серый	Полупрозр.	+	Каверны включения, треугольники раств.
15	-2+1	0,031	I	Двойник - ?	Обломок	Октаэдр	Сильная	Слабая	Серо- бурий	Полупрозр.	-	Каверны, ожелезнен
16	-4+2	0,154	VII- ?	Монокристалл	Обломок	Додекаэдроид	Сильная	Не искажен	Серый	Полупрозр.	±	Блочное строение
17	-4+2	0,101	I	Монокристалл	Цельный	Додекаэдроид	Средняя	Слабая	Бесцв.	Прозр.	-	Блочное строение, каверны
18	-4+2	0,142	I	Монокристалл	Обломок	Додекаэдроид	Средняя	Сильная	Серый	Непрозр.	+	Эмалевидный, занозистая штриховка
19	-2+1	0,079	V	Монокристалл	Расколотый	Октаэдр	Сильная	Не искажен	Серый	Полупрозр.	-	
20	-4+2	0,207	I	Монокристалл	Обломок	Додекаэдроид	Средняя	Не искажен	Серо- бурий	Полупрозр.	+	Блочное строение

