

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОКРОВА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

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

ФГБУН Институт проблем комплексного освоения  
недр РАН,  
г. Москва

Г.К.Хачатрян

ФГУП Центральный научно-исследовательский  
геологоразведочный институт цветных  
и благородных металлов,  
г. Москва

*В целях оптимизации технологии обогащения алмазов рассмотрено воздействие наносекундных импульсов высокого напряжения (МЭМИ) на физические и технологические свойства кристаллов алмаза. Методами инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), микроскопии и электроосмоса изучено изменение структурно-химических и электрических свойств поверхности природных и синтетических алмазов в результате воздействий. Выявлено, что наносекундные МЭМИ вызывают изменение состава функционального покрова поверхности кристаллов с образованием гидроксильных и (или) карбонильных групп вследствие окисления поверхностного слоя, а также приводят к отслоению и частичному разрушению минеральных плёнок вторичных фаз на поверхности природных алмазов и микросдвиговым дефектам в кристаллической решётке.*

*Ключевые слова: алмазы, высоковольтные наносекундные импульсы, спектроскопия, микроскопия, поверхность, дзета-потенциал, гидрофобность.*

В последние годы в России и за рубежом проводится широкий комплекс исследований по использованию нетрадиционных (немеханических) физических и физико-химических методов воздействия на минералы и минеральные суспензии для повышения контрастности физико-химических и технологических свойств минералов и, как следствие, эффективности разделения минеральных компонентов при обогащении руд сложного вещественного состава [8, 32]. В процессах переработки алмазосодержащих кимберлитов актуальной задачей является разработка новых высокоэффективных методов повышения качества концентратов за счёт увеличения контрастности гидрофобных,

липофобных, люминесцентных свойств алмазов и минералов породы [20].

В работе [3] впервые сформулированы условия реализации и рассмотрены возможные механизмы процесса дезинтеграции и изменения контрастности свойств тонкодисперсных минеральных сред при воздействии коротких (наносекундной длительности ~1–10 нс) электромагнитных импульсов с высокой напряжённостью электрического поля  $E$  (~ $10^7$  В/м). Энергетические воздействия данного типа относятся к так называемым нетепловым, так как энергия каждого импульса не способна существенно изменить общую температуру объекта.

В работе [24] определены условия и характерные черты нетеплового воздействия мощных наносекундных электромагнитных импульсов на естественные и искусственные среды различной природы:

- температура  $T$  среды в целом, а также её характерных сравнительно однородных элементов практически не изменяется до и после воздействия;
- амплитуда напряжённости электрического поля максимального импульса  $E$  намного больше амплитуды статического пробоя среды;
- длительность импульса  $\Delta t$  намного меньше времени тепловой релаксации среды. При этом в течение времени, намного меньшего характерных времён установления теплофизических свойств материалов, составляющих среду, локальная температура в процессе воздействия может быть высокой.

Нами представлены результаты комплексного исследования механизма воздействия высоковольтных наносекундных импульсов на структурно-химические, электрические свойства поверхности и гидрофобность природных и синтетических алмазов для оценки эффективности использования МЭМИ при обогащении алмазосодержащих руд.

*Материалы и методики исследований.* Исследования проводились на пробах синтетических алмазов марки AC-120 с размером частиц -50...+40 мкм и 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, ВАНПО «Аэрогеология»). Обработка проб синтетических алмазов в виде навесок 1 г высоковольтными наносекундными видеоимпульсами:  $\tau$  (фронта импульса)  $\sim 1-5$  нс,  $\tau$  (длительность импульса)  $\sim 50$  нс,  $U$  (амплитуда импульса)  $\sim 25$  кВ,  $E \sim 10^7$  В/м, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе  $\sim 0,1$  Дж, диапазон изменения времени обработки  $t_{обп.}$  10–150 с, т.е. число МЭМИ  $N_{имп.}$   $\sim (1-15) \cdot 10^3$ . Эксперименты осуществлялись на воздухе при стандартных условиях и отсутствии омического контакта минеральных частиц с источником высокого напряжения, что делало возможным развитие импульсного наносекундного диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления. При электроим-

пульсном воздействии на отдельные кристаллы технических алмазов допускался контакт кристалла с заземлённым электродом генератора импульсов, что приводило к искровому разряду между поверхностью кристалла и активным электродом (анодом) генератора [3, 23].

Для анализа фазового состава поверхности частиц синтетических алмазов использовались методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения  $AlK_{\alpha}$ ) и ИК-Фурье-спектроскопии (ИК-спектрометр IRAffinity-1 Shimadzu с приставкой диффузного отражения DRS-8000). Подробно методики РФЭС и ИКФС-исследований поверхности минералов описаны в работах [4, 21, 22]. Фазовые и структурные примеси кристаллов алмаза исследовались с помощью метода ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet-380 с микроосветительной приставкой фирмы Karl Zeiss в диапазоне  $400-4000$  см<sup>-1</sup> [19]. Люминесцентные свойства (цвет и уровень свечения) природных алмазов изучались в УФ-лучах с использованием приборов типа лампы Вуда-ОЛДД-01 (длина волны 365 и 254 нм).

Изменения морфологических и структурно-химических свойств поверхности кристаллов алмазов, вызванные электромагнитной импульсной обработкой, исследовались методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ-PCMA, растровый электронный микроскоп LEO 1420VP-EDX Oxford INCA Energy 350, низковакуумный микроскоп JEOL JSM-6610LV), оптической (ОМ, цифровой оптический стереомикроскоп по схеме Грену Olympus SZ61) и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (микроскоп KEYENCE VK-9700).

Особенности микроморфологии поверхности алмазов детально изучались методом АСМ (СЗМ-АСМ, модульный сканирующий зондовый микроскоп Ntegra Prima, NT-MDT, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре с использованием зондов (кантилеверов) средней жёсткости (NSG10) с золотым отражающим покрытием, резонансной частотой  $\sim 240$  кГц и константой жёсткости  $\sim 11,8$  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, обу-

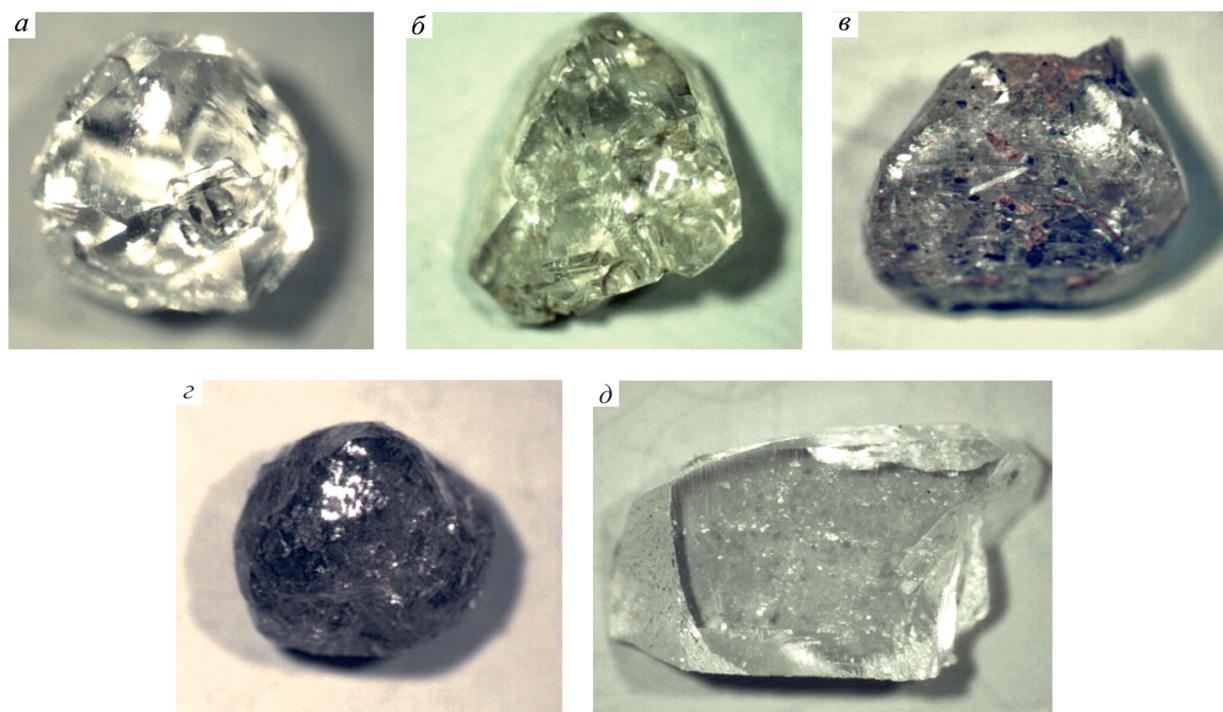


Рис. 1. Морфология кристаллов алмаза поздне триасовых россыпей Нижне-Ленского района:

а – додекаэдр; б – октаэдр; в – переходная форма октаэдр-додекаэдр; г – переходная форма октаэдр-псевдоромбододекаэдр; д – осколок неясной формы

словленного изменением фазы колебаний кантилевера (DQ) при контакте иглы с различными по механическим свойствам участками поверхности. Шаг сканирования определялся выбором линейных размеров области сканирования и числом шагов 256'256. 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.

Электрокинетический (дзета-)потенциал синтетических алмазов до и после обработки МЭМИ измерялся методом электроосмоса [1] на приборе Перрена в дистиллированной воде pH 5,5–6,5 с использованием навесок минералов 1 г. Погрешность измерений  $\zeta$ -потенциала не превышала 5%.

Смачиваемость поверхности алмазов оценивалась на контактном приборе конструкции В.А.Глембоцкого КП–ЦК5 [5]. Кристаллы технических алмазов помещались в кювету объёмом 20 мл, заполненную дистиллированной водой,

затем к алмазу специальным держателем (плунжером) подводился пузырёк воздуха размером 3 мм, и при заданном времени их соприкосновения определялось время прилипания воздушного пузырька к кристаллу алмаза. На основании данных о смачиваемости минеральной поверхности кристаллы классифицировались как гидрофобные или гидрофильные алмазы [10]. К гидрофобным отнесены кристаллы, которые прилипали к пузырьку воздуха при контакте с пузырьком в течение <50 мс, гидрофильным – кристаллы, которые не прилипали в течение >5 с. Алмазы, которые закреплялись на пузырьке в интервале времени от 50 мс до 5 с, отнесены к смешанному типу.

Кристалломорфологический анализ природных технических алмазов показал доминирование типичных округлых разновидностей (50%) преимущественно скрытослоистых и со спондальной штриховкой, реже с шагренью и полосами пластической деформации, с преобладанием кристаллов I, V и VII разновидностей по минералогической классификации Ю.Л.Орлова

[11, 14], 60, 20, 15% соответственно. Алмазы разновидности I представлены главным образом округлыми додекаэдроидами (рис. 1, а) и октаэдрами (см. рис. 1, б), составляющими более половины всех кристаллов. На долю ламинарных кристаллов ряда октаэдр–ромбододекаэдр (см. рис. 1, в) и переходного между ними типа (см. рис. 1, г) приходилось 35%. Характерная особенность коллекции – большое количество повреждённых и расколотых кристаллов (~75%) (см. рис. 1, 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 40%, преимущественно это кристаллы V–VII разновидностей. Микровключения в виде графита и сульфидов встречались в 35% алмазов коллекции. Окрашенные алмазы составляли 70%. В основном они серой окраски из-за многочисленных включений графита (см. рис. 1, в, г), 20% кристаллов – серо-коричневой вследствие полос пластической деформации. В целом алмазы участка Булкур отличаются повышенным содержанием слабо- и среднежелезистых кристаллов, значительным – трещиноватых индивидов [6].

Среди алмазов коллекции доля люминесцирующих алмазов мала – 15%. Основной цвет люминесценции – сине-голубой. Отсутствие фотолюминесценции у исследуемых кристаллов, по-видимому, обусловлено особым примесным составом, характеризующимся повышенным содержанием структурно связанного агрегированного азота [2], наличием включений графита и оксидов железа, а также минеральных плёнок на поверхности алмазов.

*ИК-Фурье-спектроскопия.* По характеру ИК-спектров изученные природные технические алмазы представлены исключительно типом Ia; безазотные разновидности (тип IIa) не обнаружены. ИК-спектры алмазов включали несколько систем спектральных линий. Полосы поглощения в области 1900–2600 см<sup>-1</sup> обусловлены собственными колебаниями кристаллической решётки алмаза [16]. Согласно работе [9], система линий 2860, 2930 и 2960 см<sup>-1</sup> связана с колебаниями CH<sub>3</sub>- и CH<sub>2</sub>-групп алифатических структур (предельные углеводороды или их фрагменты).

Поскольку эти линии присутствуют даже в спектре бесцветного прозрачного осколка кристалла без видимых поверхностных загрязнений (см. рис. 1, д), можно предположить наличие углеводородных фаз, содержащихся внутри кристалла. Широкая диффузная полоса с максимумом ~3400 см<sup>-1</sup> и сопряжённая с ней линия ~1650 см<sup>-1</sup> связаны с поглощением OH-групп, видимо, входящих в состав адсорбированной воды [9]. Молекулы воды могут входить как в состав минеральных фаз, выполняющих каверны и трещины на поверхности кристаллов алмаза, так и, подобно углеводородам, находиться внутри кристалла. Группа линий в области 3700–3600 см<sup>-1</sup>, вероятно, связана с примесями глинистых минералов [15], заполняющих совместно с оксидами железа каверны, трещины и другие углубления на поверхности кристаллов.

ИК-спектры проанализированных кристаллов алмазов фиксируют наличие азота в формах А (линии 480 и 1282 см<sup>-1</sup>) и В (линии 1010 и 1175 см<sup>-1</sup>), микродвиговых В2-дефектов (линия ~1365–1375 см<sup>-1</sup>), структурной примеси водорода, проявляющейся в виде узких пиков 1405 и 3107 см<sup>-1</sup>. Как отмечалось ранее [2], кристаллы разделяются на две группы. К первой относятся преимущественно тёмноокрашенные (см. рис. 1, в, г) высокоазотные индивиды с общим содержанием структурно связанного азота >1100 at. ppm и долей азота в агрегированной форме – %N<sub>(B)</sub> <30 от суммарной концентрации примеси. Вторая группа представлена в основном бесцветными (см. рис. 1, а, б, д) среднеазотными кристаллами с общим количеством примеси 200–980 at. ppm и относительно повышенной долей азота в агрегированной форме (в среднем 48±16% от суммарной концентрации примеси).

В результате воздействия на образцы природных алмазов высоковольтных наносекундных импульсов с увеличением продолжительности электроимпульсной обработки заметно изменялись ИК-спектры кристаллов. Прежде всего, это относится к кристаллам, имеющим на поверхности минеральные плёнки оксидов железа, примазки глинистых минералов и другие примеси, обусловленные длительным нахождением алмаза в экзогенных обстановках. Практически все изученные образцы, в которых обнаружены фазовые примеси, содержащие охарактеризованные выше углеводородные и OH-группы, лишились этих примесей в результате

воздействия электромагнитных импульсов. Так, при  $t_{\text{обр.}} \geq 50$  с в ИК-спектре кристалла Б-17 резко уменьшились интенсивности спектральных линий 2918 и 2849  $\text{см}^{-1}$ , а также полосы  $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные примесями углеводов и  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно (рис. 2, а).

По данным ИКФС глубокой структурной перестройки кристаллов алмаза под действием электромагнитных импульсов не происходило, но систематически увеличивался коэффициент поглощения линии  $\sim 1365 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствовало о возрастании концентрации пластинчатых дефектов В2 (плейтлетс) (см. рис. 2, б, в), представленных междоузельными углеродными атомами [28]. Из 15 образцов природного алмаза, подвергшихся воздействию МЭМИ, для семи зафиксировано небольшое увеличение содержания В2-дефекта. Характерно, что все эти кристаллы относятся к группе среднеазотных индивидов с повышенной степенью агрегации азота  $\%N_{(B)}$ . Пять образцов коллекции принадлежат к группе высокоазотных кристаллов с пониженным  $\%N_{(B)}$ . В ИК-спектрах этих алмазов после соответствующей обработки увеличение концентрации В2 не установлено.

Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах природных алмазов не противоречат представлениям о природе дефектов В2-плейтлетс [28]. Ранее Е.В.Соболевым [17] была выявлена общая тенденция увеличения содержания плейтлетс в кристаллах с ростом концентрации азота в В-форме. Однако В-центры в кристаллах могут существовать и самостоятельно, не сопровождаясь плейтлетс. Одним из авторов [18] было показано, что плейтлетс распространены в алмазах с послонно-октаэдрическим внутренним строением и практически отсутствуют в кристаллах с волокнистым внутренним строением. С учётом этого плейтлетс определяется как микросдвиговые дефекты в послонно-октаэдрических кристаллах алмаза, образованию которых способствует наличие азотных В-центров в кристалле.

Таким образом, можно предположить, что воздействие наносекундных электромагнитных импульсов приводит к образованию новых В2-центров в алмазах (группа среднеазотных кристаллов), обладающих преимущественно послонно-октаэдрическим внутренним строением и повышенной долей в структуре азотных В-дефектов.

В результате анализа ИК-Фурье-спектров диффузного отражения (IRAffinity-1, DRS-8000, Shimadzu) от поверхности частиц синтетических алмазов идентифицировано в общей сложности около 13–15 характеристических полос различной интенсивности. Часть из них (2156, 1974, 1878  $\text{см}^{-1}$ ) обусловлена собственными колебаниями кристаллической решётки алмаза. Область спектра 900–1400  $\text{см}^{-1}$  отвечает составу примесей в кристаллах, а поглощение в области 1400–4000  $\text{см}^{-1}$  принадлежит адсорбированной воде 3770  $\text{см}^{-1}$ . Расчёт интегральных характеристик спектров показал хорошую воспроизводимость спектральных кривых синтетических алмазов независимо от продолжительности импульсной обработки минеральных проб.

*Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.* Анализ данных РФЭС показал, что поверхность частиц синтетических алмазов содержала  $\sim 87\%$  С,  $\sim 12\%$  О и  $\sim 1\%$  N. На рис. 3 представлен обзорный и рентгеноэлектронные спектры электронных уровней атомов углерода С1s и кислорода О1s. Основная линия РФЭС спектра 1s-электронов атомов углерода С1s была разложена на компоненты, отвечающие следующим химическим формам углерода: С–С – графитовая фаза с  $sp^2$ -гибридизацией валентных электронных состояний атома углерода с энергий связи  $E_{\text{св}}=284,0$  эВ, аллотропная модификация углерода типа алмаз с  $sp^3$ -гибридизацией и  $E_{\text{св}}=285,0$  эВ [13]; связанный с атомами металлов углерод С–Met,  $E_{\text{св}}=283,0$  эВ; вклад от различных углеродсодержащих групп в составе поверхности с  $E_{\text{св}}=286,2, 287,4, 288,5$  эВ [27].

Фотоэлектронный пик О1s-уровня кислорода разложен на индивидуальные составляющие с выделением в спектре следующих четырёх линий:  $E_{\text{св}}=529,7$  эВ (О–Met) [25], адсорбированный поверхностью кислород [12];  $E_{\text{св}}=530,9$  эВ (НО–Met, С=О) [30];  $E_{\text{св}}=532,0$  эВ (ОН–С) [26];  $E_{\text{св}}=533,0$  эВ, адсорбированная поверхностью вода (С–О–С, С–О) [31].

Структурно-фазовые преобразования поверхностного слоя кристаллов алмазов в результате обработки МЭМИ в основном вызваны изменением химического состояния атомов кислорода. В спектре О1s-уровня возросла доля (ат. %) пика с  $E_{\text{св}}=530,9$  эВ на 3,2–4,3%, относящегося к кислороду гидроксильных групп, связанных с поверхностными атомами металлов, или к кислороду в составе С=О поверхностных карбо-

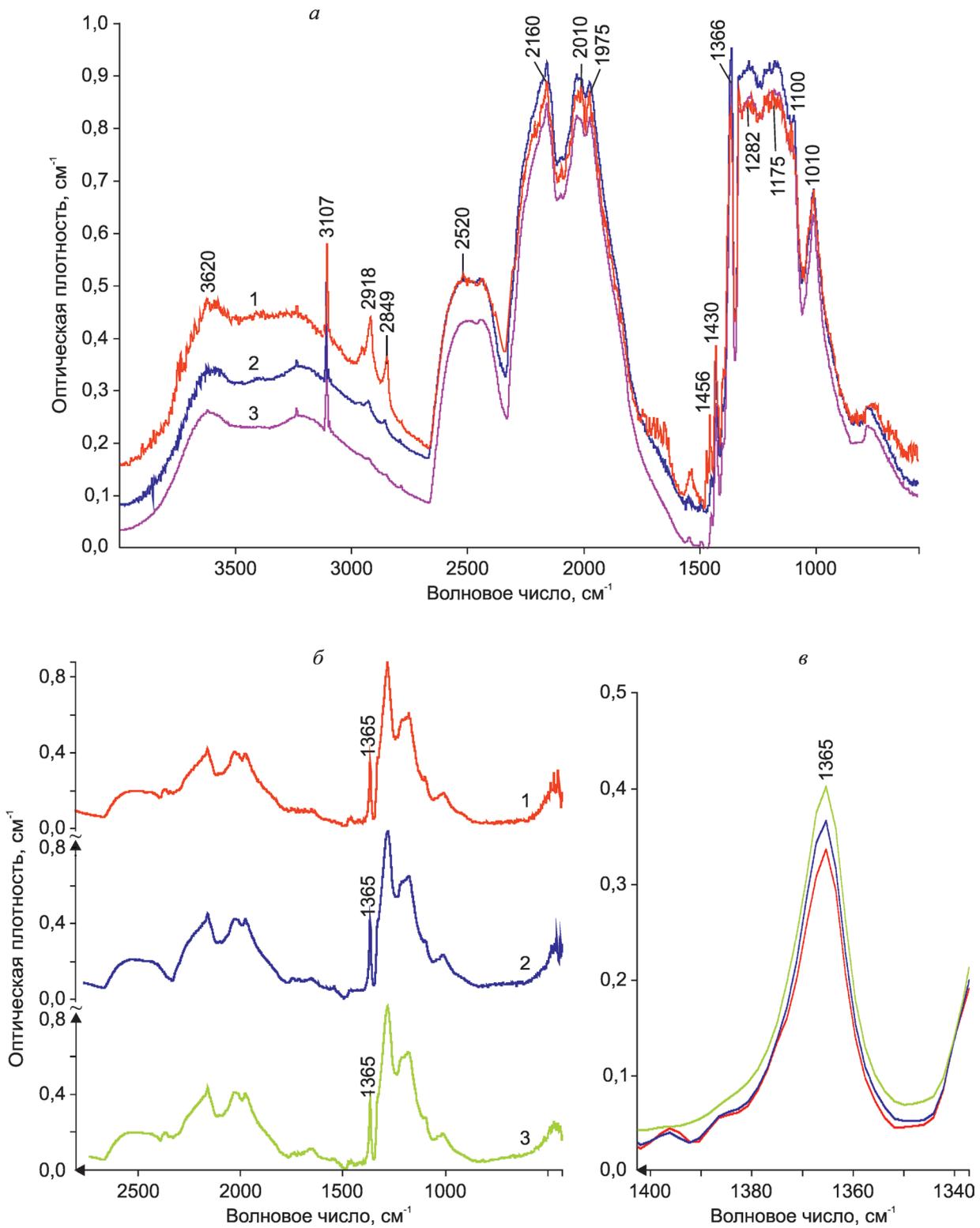


Рис. 2. ИК-спектры кристаллов алмаза Б-17 (а) и Б-7 (б); увеличенный фрагмент спектров алмаза Б-7 (в):

1 – до обработки; после обработки в течение: 2 – 50 с, 3 – 150 с

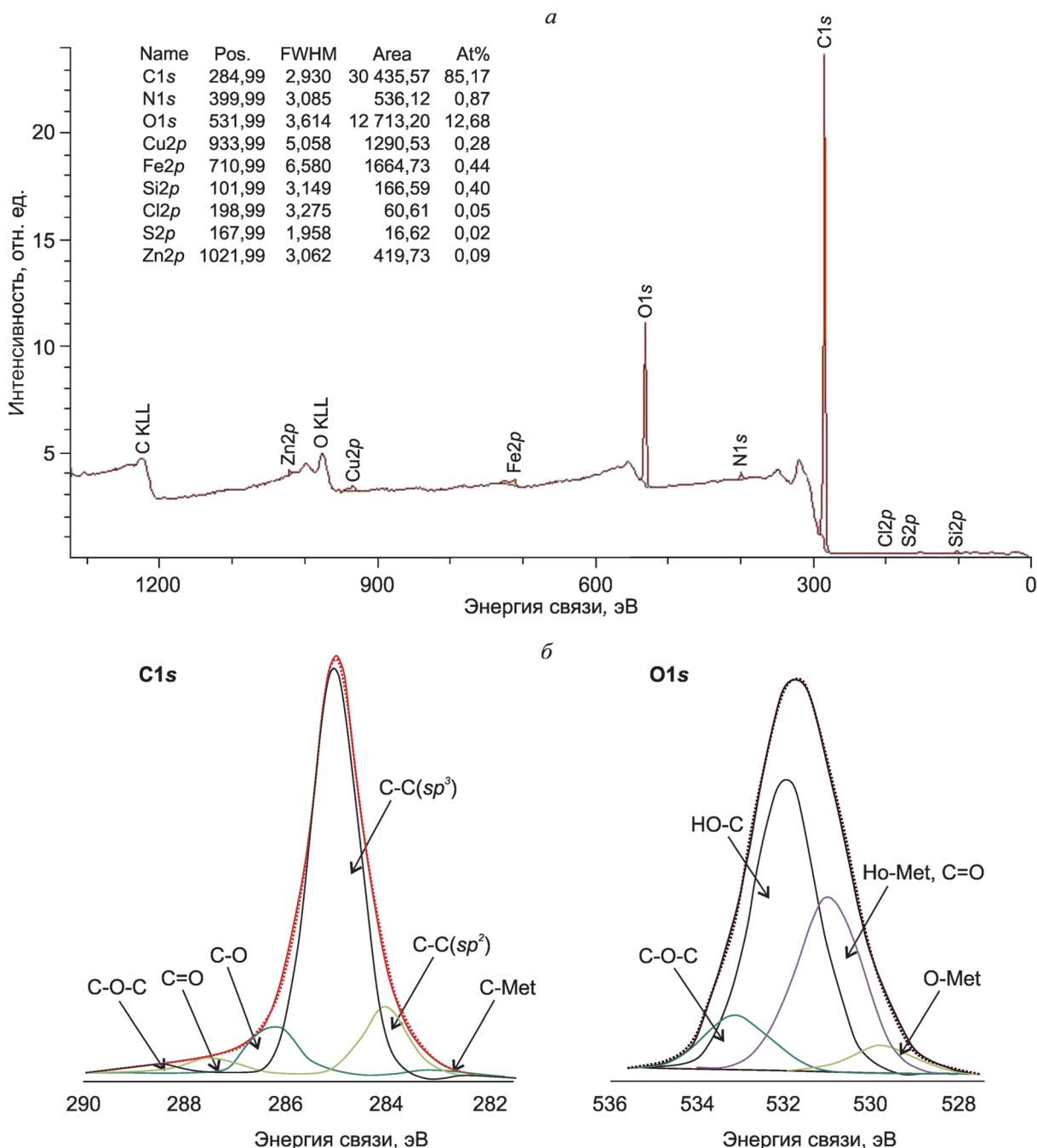


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры синтетических алмазов:

а – обзорный спектр, б – C1s-уровня углерода и O1s – кислорода

нильных группировок. Нетепловое воздействие высоковольтных наносекундных импульсов на частицы синтетических алмазов обуславливало изменение функционального покрова поверхности алмазных кристаллов. Изменения выражались в гидроксировании поверхности за счёт

взаимодействия активных продуктов радиоли- тического распада молекул адсорбированной воды с атомами металла, а также в формирова- нии карбонильных групп вследствие окисления поверхностного слоя минеральных частиц при их взаимодействии с активными продуктами ра-

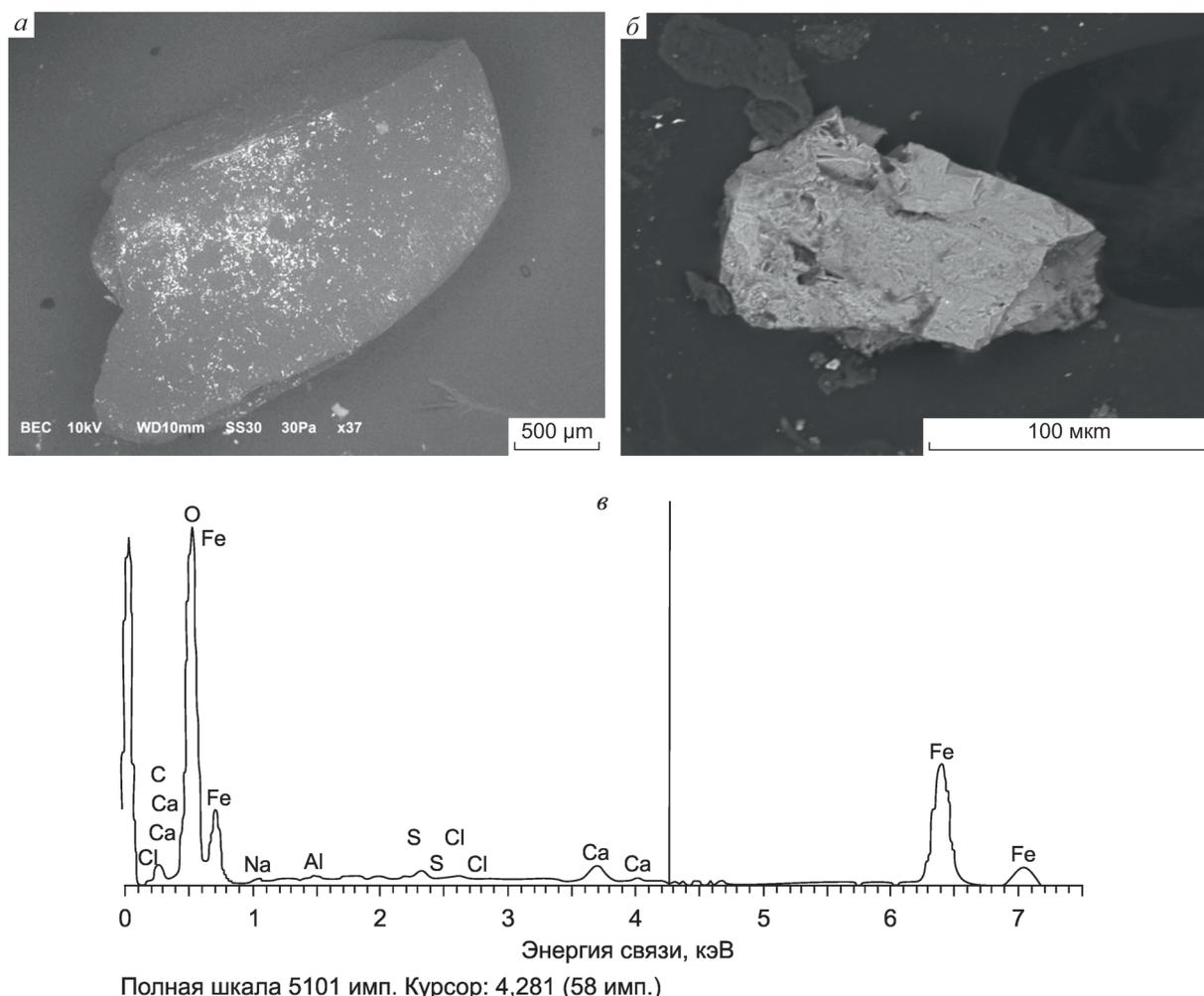


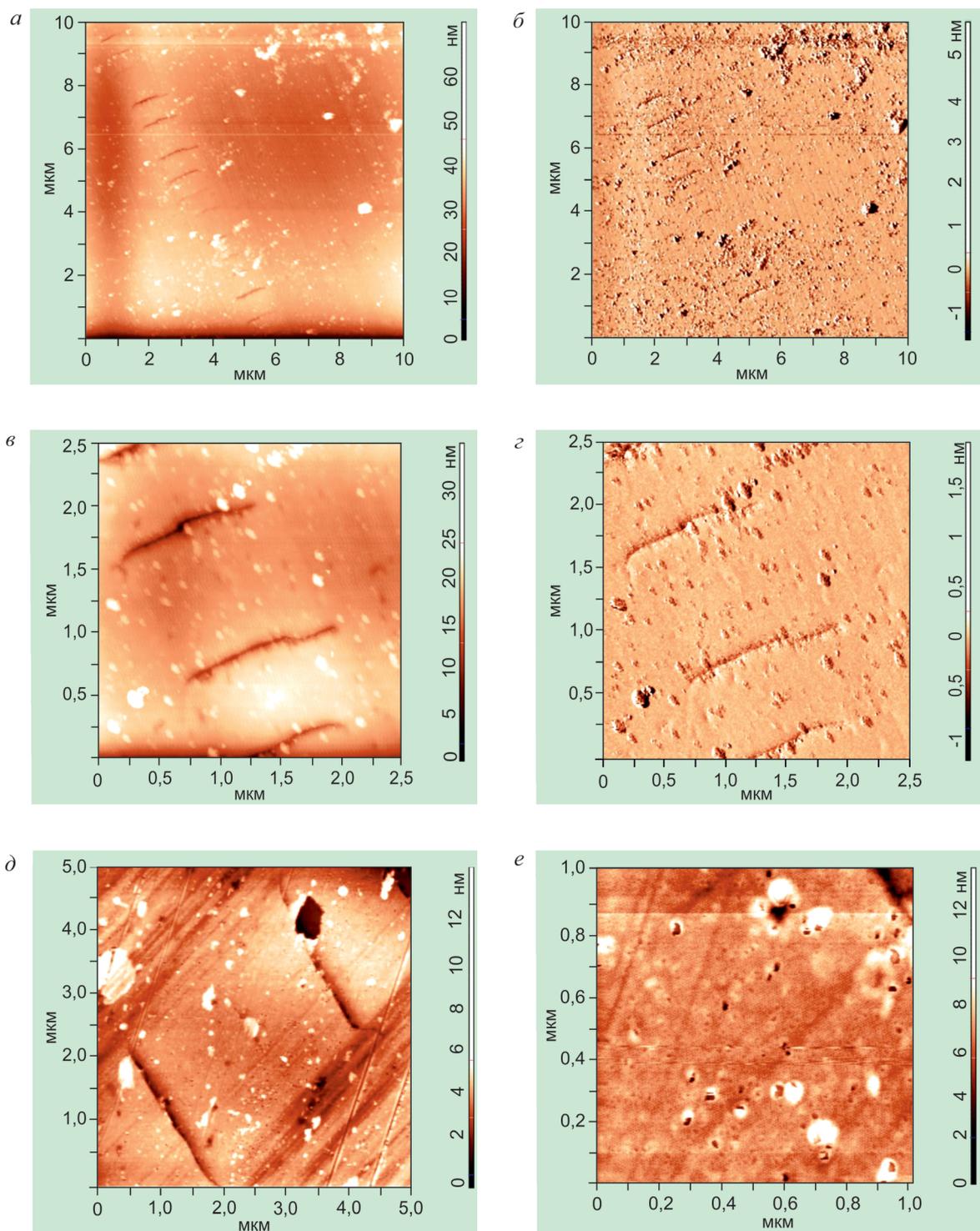
Рис. 4. Общий вид под электронным микроскопом кристалла алмаза (а) и фрагментов вторичных минеральных фаз, отделившихся от поверхности алмаза в результате обработки МЭМИ в течение 30 с (б); рентгеновский спектр от фрагмента (в)

диолитического разложения водно-воздушной среды [7].

Аналитическая электронная, конфокальная лазерная сканирующая и атомно-силовая микроскопия. Растровой электронной микроскопией на поверхности кристалла алмаза плоскогранной формы в исходном состоянии обнаружены минеральные образования автономных фаз с дискретным, неравномерным характером распределения и микро-, нанопористой структурой (рис. 4, а). В результате электромагнитной импульсной обработки алмазного кристалла в течение 30 с произошло отделение от его поверхности фрагментов вторичных минеральных фаз размером от 40 до 100 мкм, предположительно сульфата кальция и оксидов (гидрокси-

дов) железа (см. рис. 4, б, в). Вместе с тем микроскопические наблюдения, выполненные с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа, не выявили роста единичных поверхностных микротрещин вследствие воздействия МЭМИ на кристалл алмаза в течение 30–50 с.

Исследование морфологических особенностей поверхности кристалла алмаза на нанометровом структурном уровне (Z) с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) показало наличие узких протяжённых полос, разделённых характерными вторичными трещинами (согласно терминологии [7] – «шрамами», разрывами) (рис. 5, а–г). По данным АСМ основные изменения микроморфологии поверхности кри-



**Рис. 5. Изображения поверхности кристаллов под атомно-силовым микроскопом:**

изображения рельефа (а, в, д, е) и фазового контраста (б, г) для поверхности кристалла алмаза до (а–г) и после (д, е) обработки МЭМИ в течение 30 с; размер сканов: 10x10 мкм, Z~70 нм (а, б); 5x5 мкм, Z~30 нм (д); 2,5x2,5 мкм, Z~30 нм (в, г); 1,0x1,0 мкм, Z~15 нм – (е)

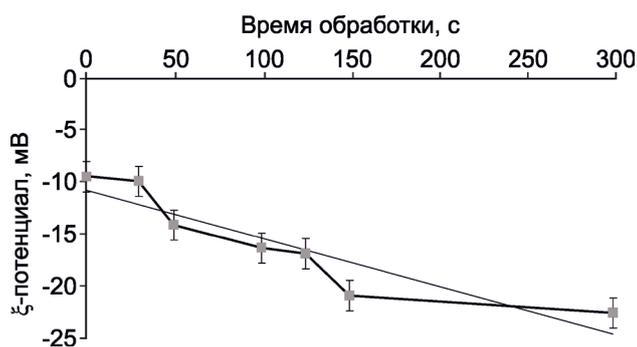


Рис. 6. Изменение зета-потенциала поверхности кристаллов синтетических алмазов в зависимости от продолжительности обработки МЭМИ

сталла алмаза в результате воздействия МЭМИ проявлялись в углублении и расширении «берегов» вторичных трещин (см. рис. 5, д) и возникновении новообразований в виде округлых частиц разного размера – от нескольких десятков до 100 нм (см. рис. 5, е).

*Влияние МЭМИ на электрокинетические свойства алмазов.* Данные РФЭС об изменении состава функционального покрова синтетических алмазов при воздействии МЭМИ подтверждены результатами исследований эффекта влияния электроимпульсной обработки на ζ-потенциал минеральных частиц алмазов. В результате электроимпульсной обработки минеральных проб в течение 10–150 с ζ-потенциал монотонно увеличивался в области отрицательных значений (рис. 6) из-за окисления поверхностного слоя кристаллов и изменения функционального покрова их поверхности с образованием гидроксильных и (или) карбонильных групп. Значение ζ-потенциала изменялось с -9,33 мВ в исходном состоянии (без обработки МЭМИ) до -14,0 мВ ( $t_{обр.} \sim 50$  с) и -20,81 мВ ( $t_{обр.} \sim 150$  с), т.е. в 1,5 и 2,2 раза соответственно. Стандартное (среднеквадратическое) отклонение составило ~5,0, стандартная ошибка ~0,9.

*Оценка изменений гидрофобности поверхности алмазов при воздействии МЭМИ.* Исследованиями, проведенными в ИПКОН РАН и НИГПАК «АЛРОСА» [20], установлена существенная роль минеральных микро- и новообразований в формировании структурно-фазового состояния поверхностных слоёв кристаллов алмазов, которые влияют на степень гидрофильности поверх-

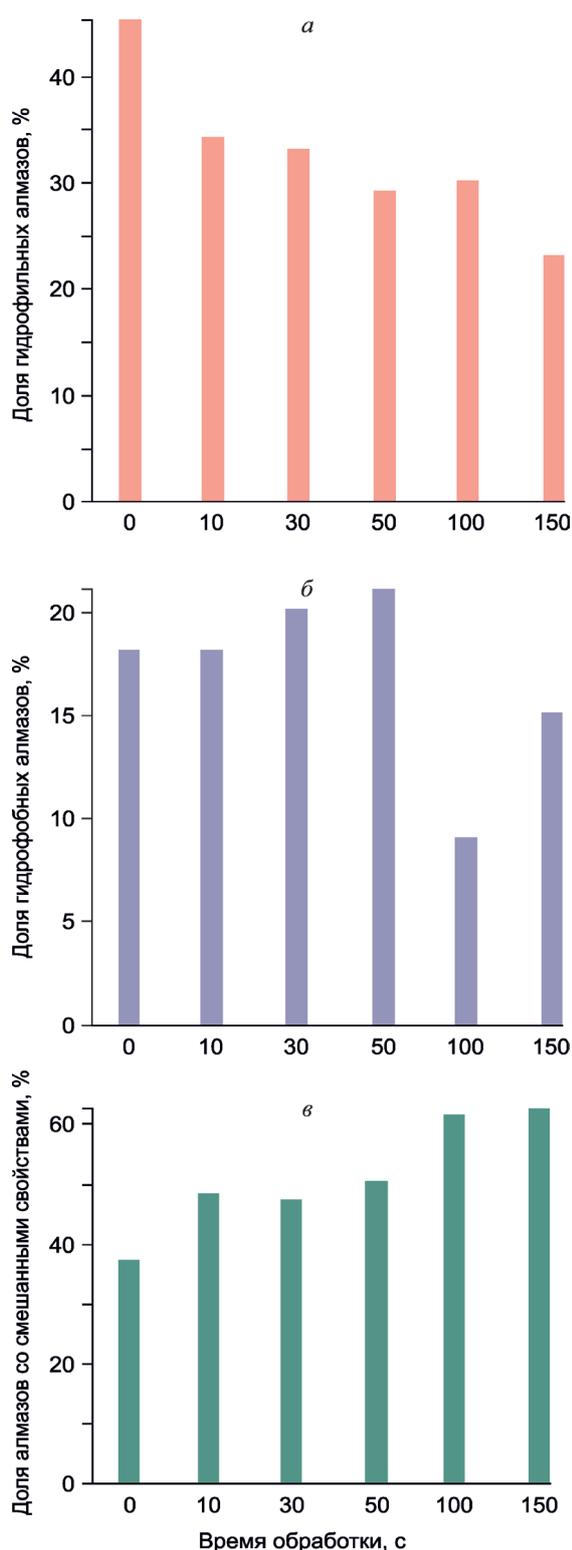


Рис. 7. Зависимость распределения в выборке гидрофильных (а), гидрофобных (б) и со смешанными свойствами (в) алмазов от продолжительности обработки МЭМИ

ности 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 количество гидрофильных алмазов снижается на 22% (с 45 до 23%), достигая минимума при длительности обработки 150 с (рис. 7, а), а количество кристаллов со смешанными свойствами растёт (см. рис. 7, в). При этом максимальное содержание гидрофобных алмазов отмечается при обработке в течение 50 с, а при увеличении времени воздействий число гидрофобных индивидов снижается (см. рис. 7, 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 наночастиц на кристаллах алмазов и увеличения контрастности физико-химических и технологических свойств минералов кимберлитов. В то же время длительное воздействие приводит к окислению поверхности чистых кристаллов (подтверждено методом РФС для синтетических алмазов), что вызывает гидрофилизацию гидрофобных алмазов и появление у них смешанных свойств.

Итак, обработка алмазов наносекундными импульсами высокого напряжения при оптимальных режимах ( $t$  50 с) вызывает изменение морфологии и состава функционального покрова поверхности минерала – отслоение и частичное разрушение минеральных плёнок вторичных фаз на поверхности непрозрачных кристаллов, что увеличивает гидрофобность алмазов и изменяет их морфологические свойства. При увеличении времени обработки (до 150 с) возникают гидроксильные и (или) карбонильные группы вследствие окисления поверхностного слоя кристаллов при взаимодействии с активными продуктами радиолитического разложения водно-воздушной среды, что повышает электрокинетический потенциал кристаллов в

области отрицательных значений и снижает гидрофобные свойства алмазов с изначально чистой поверхностью.

В результате проведённых экспериментов вследствие электромагнитного импульсного воздействия концентрация и распределение азотных центров в кристаллах алмаза практически не изменялись, в то же время впервые установлен эффект роста концентрации В2-дефектов в кристаллах с относительно высокой концентрацией азота в агрегированной форме ( $N_B \sim 35\text{--}65\%$ ). По данным ИК-спектроскопии МЭМИ-обработка также способствует очищению поверхности алмазов от фазовых примесей.

*Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований Е.В.Копорулиной и М.В.Рязанцевой.*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-05-00007а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979.
2. Анашкина Н.Е., Хачатрян Г.К. Применение метода ИК-фурье-спектроскопии для оценки технологических свойств и качества алмазного сырья // Руды и металлы. 2015. № 3. С. 70–77.
3. Бунин И.Ж. Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд: Автореф. дис... д-ра техн. наук. – М.: ИПКОН РАН, 2009.
4. Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхности, сорбционные и флотационные свойства пирита и арсенида пирита / В.А.Чантурия, И.Ж.Бунин, М.В.Рязанцева и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. № 4. С. 108–116.
5. Воронина Л.Д., Кудряшов В.В., Шуринова М.К. Методика оценки пылесмачивающего действия растворов поверхностно-активных веществ в динамических условиях (при орошении). – М.: ИГД, 1973.
6. Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. – М.: Недра, 2003.
7. Изменение функционально-химического состава поверхности и микротвердости минералов ким-

- берлитов при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения / И.Ж.Бунин, В.А.Чантурия, М.В.Рязанцева и др. // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2016. Т. 80. № 6. С. 712–717.
8. *Использование мощных электромагнитных импульсов в процессах дезинтеграции и вскрытия упорного золотосодержащего сырья* / В.А.Чантурия, И.Ж.Бунин, В.Д.Лушин и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2001. № 4. С. 95–106.
9. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971.
10. *Коваленко Е.Г., Двойченкова Г.П., Поливанская В.В.* Научное обоснование совместного применения тепловой и электрохимической обработки для повышения эффективности процесса пенной сепарации алмазосодержащего сырья // Науч. вестн. МГГУ. 2014. № 3. С. 67–80.
11. *Минералогия и некоторые вопросы генезиса алмазов V и VII разновидностей (по классификации Ю.Л.Орлова)* / В.П.Афанасьев, А.П.Елисеев, В.А.Надолинный и др. // Минералогия, петрография, петрология. 2000. № 10. С. 79–97.
12. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник. – М.: Химия, 1984.
13. *Оптические свойства слоев наноалмазов* / А.Е.Алексенский, В.Ю.Осипов, А.Я.Вуль и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 1. С. 140–145.
14. *Орлов Ю.Л.* Морфология алмаза. – М.: Наука, 1973.
15. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд. МГУ, 1967.
16. *Природные и синтетические алмазы* / Г.Б.Бокий, Г.Н.Безруков, Ю.А.Клюев и др. – М.: Наука, 1986.
17. *Соболев Е.В.* Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза // Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. 1978. С. 245–255.
18. *Хачатрян Г.К.* Азотные и водородные центры в алмазе, их генетическая информативность и значение для решения прогнозно-поисковых задач // Руды и металлы. 2009. № 4. С. 73–80.
19. *Хачатрян Г.К.* Усовершенствованная методика оценки концентраций азота в алмазе и ее практическое применение // Геологические аспекты минерально-сырьевой базы АК «АЛРОСА». 2003. С. 319–321.
20. *Чантурия В.А., Бондарь С.С., Годун К.В., Горячев Б.Е.* Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира // Горный журнал. 2015. № 3. С. 67–75.
21. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А.* Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхностных нанообразований, электрохимические, сорбционные и флотационные свойства халькопирита и сфалерита // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2012. № 4. С. 155–164.
22. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А.* Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изменения состава и химического состояния атомов поверхности халькопирита и сфалерита до и после обработки наносекундными электромагнитными импульсами // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2013. № 3. С. 157–168.
23. *Чантурия В.А., Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Бунин И.Ж.* Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. – М.: ИПКОН РАН, 2006.
24. *Черепенин В.А.* Релятивистские многоволновые генераторы и их возможное применение // УФН. 2006. Т. 176. № 10. С. 1124–1130.
25. *Conversion of platelets into dislocation loops and voidite formation in type IaB diamonds* / T.Evans, I.Kiflawi, W.Luyten et al. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1995. Vol. 449. P. 295–313.
26. *Dai W., Ke P., Wang A.* Microstructure and property evolution of Cr-DLC films with different Cr content deposited by a hybrid beam technique // Vacuum. 2011. Vol. 85. № 8. P. 792.
27. *Petrick S., Benndorf C.* Potassium adsorption on hydrogen- and oxygen-terminated diamond(100) surfaces // Diamond and related materials. 2001. Vol. 10. № 3. P. 519.
28. *Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS* / S.D.Gardner, C.S.Singamsetty, G.L.Booth et al. // Carbon. 1995. Vol. 33. № 5. P. 587.
29. *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 et al. // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255. № 13. P. 6565.

30. *Surface* properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes / Y.S.Lee, T.H.Cho, B.K.Lee et al. // Journal of fluorine chemistry. 2003. Vol. 120. № 2. P. 99.
31. Swart A.J. Evaluating the effects of radio-frequency treatment on rock samples: Implications for rock comminution // *Geochemistry – Earth's System Processes*. INTECH Open Access Publisher, 2012. P. 457–484.
32. Woods G.S. Platelets find the infrared absorption of type Ia diamonds // *Proc. Roy. Soc. London*. 1986. A 407. P. 219–238.

Чантурия Валентин Алексеевич,  
академик РАН, доктор технических наук  
vchan@mail.ru

Анашкина Наталия Евгеньевна,  
младший научный сотрудник  
for\_nataliya@list.ru

Бунин Игорь Жанович,  
доктор технических наук  
Bunin\_i@mail.ru

Хачатрян Галина Карленовна,  
кандидат геолого-минералогических наук  
khachatryan\_g\_k@mail.ru

### MODIFICATION OF NATURAL AND SYNTHETIC DIAMOND FUNCTIONAL COVER UNDER THE INFLUENCE OF HIGH-VOLTAGE NANOSECOND PULSES

V.A.Chanturia,  
N.E.Anashkina,  
I.Zh.Bunin,  
G.K.Khachatryan

*For optimization of diamond enrichment technologies, the effect of high-voltage nanosecond pulses on physical and technological properties of diamond crystals was studied. Using the methods of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), microscopy and electroosmosis, changes in structural, chemical and electrical properties of natural and synthetic diamonds surface as a result of influences were investigated. Based on the information received, it was concluded that the high-voltage nanosecond pulses cause changes in the functional cover of diamond surface to form hydroxyl and (or) carbonyl groups by oxidation of the surface layer and also lead to detachment and partial destruction of mineral film on the surface of the secondary phase and the formation of natural diamond microshift defects in the crystal lattice.*

*Key words: diamonds, high-voltage nanosecond pulses, spectroscopy, microscopy, surface, electrical properties, hydrophobicity.*

Подписка в почтовых отделениях  
по каталогу «Газеты. Журналы» Агентства «Роспечать»  
(индекс 47 218)

Подписка на электронную версию журнала  
на сайте Научной Электронной Библиотеки elibrary.ru

Вышедшие номера журнала можно приобрести в редакции:  
Адрес: 117545, г. Москва, Варшавское шоссе, 129, корп. 1  
Контактный телефон: 8 (495) 315-28-47. Факс: 315-43-47  
E-mail: rudandmet@tsnigri.ru, rudandmet@yandex.ru

Периодичность – 4 номера в год. Цена подписки на год 1200 рублей.