

Научная статья
УДК 622.7.016.3:535.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.024

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Нина Александровна Леоненко

*Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук Хабаровского
Федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения Российской академии
наук, Хабаровск, Россия, leonenko@igd.khv.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8968-2623>*

Аннотация

Разработка современных технологий комплексного извлечения ценных компонентов из труднообогатимых руд и техногенных месторождений возможна на базе новейших достижений фундаментальных наук, комбинировании физико-химических, обогащательных и металлургических процессов. Представлены результаты исследования структуры железистых кварцитов при лазерной обработке. Выявлены изменения в Раман-спектрах рассеяния при различных энергетических воздействиях.

Ключевые слова:

железистые кварциты, лазерное излучение, иттербиевый оптоволоконный лазер, метод комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС)

Благодарности:

образцы предоставлены ведущим геологом ОАО «Югозапгеологии» Н. А. Сиулковым. Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием «Центр обработки и хранения научных данных Дальневосточного отделения Российской академии наук», финансируемого Российской Федерацией в лице Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по проекту № 075-15-2021-663.

Государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FWWR–2022-0030.

Для цитирования:

Леоненко Н. А. Структурные изменения железистых кварцитов под действием лазерного излучения // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 132–137. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.024

Original article

THE CHANGES OF STRUCTURE IN FERRUGINOUS QUARTZITES UNDER THE IMPACT OF LASER RADIATION

Nina A. Leonenko

*Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences —
separate structural subdivision KhFRC FEB RAS Mining institute Far East branches RAS, MI FEB RAS,
Khabarovsk, Russia, leonenko@igd.khv.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8968-2623>*

Abstract

The development of modern technologies for the complex extraction of valuable components from refractory ores and technogenic deposits is possible on the basis of the latest achievements of fundamental sciences, a combination of physicochemical, enrichment and metallurgical processes. The article presents the results of a study of the structure of ferruginous quartzites during laser processing. Changes in the Raman scattering spectra under various energy impacts are revealed.

Keywords:

ferruginous quartzites, laser radiation, ytterbium fiber laser, method of Raman (Raman) light scattering (RSS)

Acknowledgments:

the samples were provided by N. A. Siulkov, JSC Yugozaengeology Leading Geologist. The study was carried out using the resources of the Center for Collective Use of Scientific Equipment "Center for Processing and Storage of Scientific Data of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences", supported financially by the Russian Federation represented by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. 075-15-2021-663.

State assignment on the research topic No. FWWR–2022-0030.

For citation:

Leonenko N. A. The changes of structure in ironic quartzites under the impact of laser radiation // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 132–137. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.024

Введение

В настоящее время всё больший интерес приобретают методы по воздействию энергетических потоков на вещество. В горном деле этот интерес связан с всё большими сложностями комплексной переработки минерального сырья, особенно благороднометалльного. При воздействии внешних потоков энергии на минеральные среды в них происходят структурные перестройки, вследствие чего их состояние становится далеким от термодинамического равновесия. Изучение этих структурных изменений и изменений свойств дисперсионных минеральных сред является актуальной задачей. Одно из перспективных направлений подобных исследований — лазерная обработка тонкодисперсных минеральных сред. Это объясняется тем, что лазерное излучение создает как на поверхности, так и по объему материала высокие плотности теплового потока, достаточные для нагрева, плавления и испарения [1–3].

Целью данной работы являлось изучение спектров комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС) железистых кварцитов до и после лазерной обработки.

Результаты

Проведены исследования процессов лазерной обработки железистых кварцитов, любезно предоставленных ОАО «Югозапгеологии» (город Курск), а также впервые изучены изменения в спектрах КРС, сопровождающие такую обработку по результатам сравнительного анализа на разных стадиях (до и после) и при двух значениях мощности излучения. Исследованы процессы и продукты лазерного воздействия на тонкодисперсные образцы, содержащие золото и серебро. Данные о минералогическом и элементном составе приведены в табл. 1.

В целом ряде работ детально описаны методики и режимы, применяемые для обработки лазерным излучением минерального сырья и техногенных продуктов [4–7]. В данном случае изучено воздействие лазерного излучения иттербиевого источника с волоконной системой передачи лазерного излучения ЛС-06 мощностью до 600 Вт в непрерывном режиме на длине волны λ 1060 нм. Предварительно использовался конфокальный микроскоп Aist-NT (с наибольшим увеличением до 7670 $\times$), проведен гранулометрический анализ исходных образцов, по результатам которого установлено, что размеры частиц распределены в широком диапазоне (1 – 200 мкм), как это видно на рис. 1, а. Здесь же представлены фотографии внутренней и внешней оболочек этого же образца после лазерной обработки. На изображениях присутствуют образования с характерным металлическим блеском. Представленные фотографические изображения демонстрируют методику выбора областей для получения КРС. Спектры определялись в областях с визуально отличающимися особенностями, что характерно для разных минералогических составляющих.

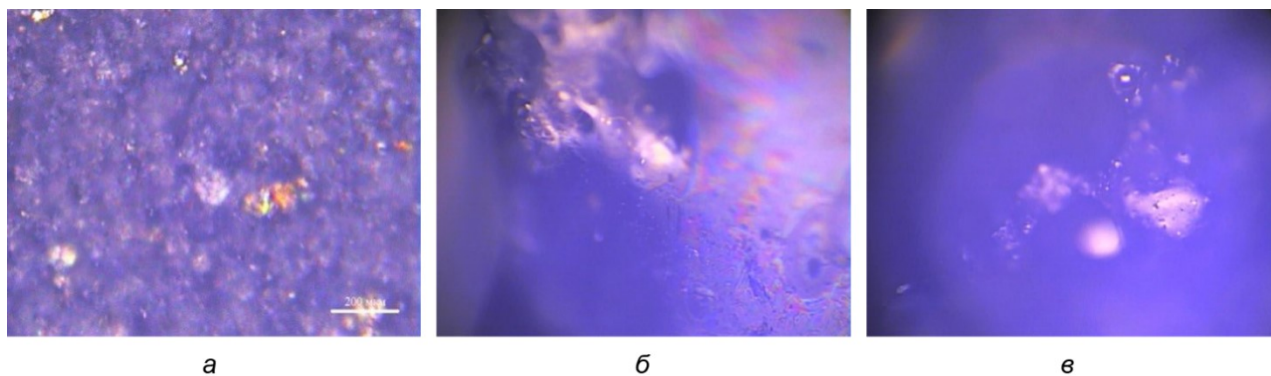


Рис. 1. Фотографии образца сланца углеродистого пиритизированного:
а — до, б и в — после обработки: внешняя и внутренняя оболочка лазерного спека (2830 $\times$)

Таблица 1
Элементный состав образцов железистых кварцитов ОАО «Югозапгеологии» (город Курск)

Порода	Au, г/т	Ag, г/т	Ti	V	Cr	Ni	Co	Mo	Cu	Pb	Zn	Sn	W	As	Sb	Mn	Zr
Карбонатная с пиритом	0,2	0,6	150	3,5	12	6	2	01	50	4	30	0,15	–	Сл	Сл	60	20
Сланец углеродистый пиритизированный	0,53	0,4	400	20	12	8	1,5	03	7	5	10	0,15	–	Сл	–	100	20
Сланец углеродистый пиритизированный	0,14	0,4	300	40	10	6	1,2	0,3	5	10	7	0,15	–	10	–	80	60
Туфосланец с пиритом	1,0	15,0	800	40	8	15	30	0,4	50	3	10	1	10	40	1,5	40	15
Сланец углеродистый с андалузитом	0,65	4,0	8	1	6	4	1	0,4	10	2	150	–	–	–	–	40	0,4

Многообразие минералогических включений в составе исследованных образцов проиллюстрировано на примере сланца углеродистого пиритизированного (см. рис. 1) и подтверждено данными элементного анализа, результаты которого представлены в табл. 1. Эти данные свидетельствуют, что типичные объекты воздействия лазерного излучения обладают значительной неоднородностью. Ультрадисперсное золото, входящее в исходные образцы подобной структуры и состава, является трудно извлекаемым, что подчеркивает сложность решаемой задачи по его вскрытию всеми существующими методами, включая выщелачивание. Обращает на себя внимание существенное различие по составу благородных металлов. Для туфосланцевого образца с пиритом содержание Au наибольшее и составляет 1 г/т, а содержание Ag — 15 г/т. Наблюдается значительное морфологическое различие образцов как до, так и после лазерной обработки.

Исходные образцы размещались в специальной графитовой кювете с входом для излучения. Диаметр расфокусированного излучения задавался технологической целесообразностью: воздействие на наибольшее количество минерального сырья с включениями золота при минимальных его потерях на испарение. Основание графитовой кюветы имело форму усеченного цилиндра, что давало дополнительную фокусировку отраженного лазерного излучения в центральной части обрабатываемых образцов. Изучались особенности формообразований из образцов после лазерной обработки на двух значениях мощности — 100 и 300 Вт. По данным анализа и с учетом предшествующих результатов [3–5] наиболее рациональной мощностью излучения является 100 Вт.

В таблице 2 представлены сводные данные по спектрам КРС для всех исследованных образцов согласно табл. 1. Табличные данные сгруппированы по линиям, наблюдаемым в спектре КРС (см^{-1}), с указанием величины соответствующей интенсивности в относительных единицах. Все спектры получены с микроскопической локализацией, то есть с пятном фокусировки 500 нм, что значительно меньше любой из представленных в качестве примера на рис. 1 структур.

Таблица 2

Спектры комбинационного (рамановского) рассеяния образцов железистых кварцитов, исходных и после лазерной обработки

№ п/п	Мощность излучения	Происхождение образца	Линии комбинационного рассеяния, см^{-1} /интенсивность, относительные единицы						
			1	2	3	4	5	6	7
1	Исходный	Скважина 2586, проба	164/31	467/92	1564/25				
	100 Вт	51608, карбонатная	130/46	198/46	287/45	482/64	966/31		
	300 Вт	порода с пиритом	200/129	321/120	478/114	605/104	674/105		
2	Исходный	Скважина 2586а, проба	163/63	467/87	1556/54	2085/65			
	100 Вт	51603, сланец углеродистый пиритизированный	175/31	492/38	994/21				
	300 Вт		169/10	492/19	660/13				
3	Исходный	Скважина 2586а, проба	13/6	212/7	356/8	482/22	956/9	1323/10	1570/12
	100 Вт	51602, сланец углеродистый с пиритом	198/103	313/104	486/118	603/96	678/95	1000/37	1461/29
	300 Вт								
4	Исходный	Скважина 2562, проба	194/288	480/367	1588/546	1769/550	1982/557		
	100 Вт	441, туфосланец	163/132	332/134	494/134	688/124	1550/89		
	300 Вт	с пиритизацией	165/82	488/114	952/82				
5	Исходный	Скважина 4339,	167/8	484/19					
	100 Вт	проба 39201, сланец	196/134	242/169	435/113	482/136	686/109	1335/63	1560/81
	300 Вт	углеродистый с андалузитом	161/42	482/67	595/32				

Общее представление об изменениях в спектрах КРС, вызываемых лазерной обработкой, дает рис. 2, на котором представлены спектральные зависимости, полученные для образца карбонатной породы с пиритом после лазерной обработки при мощности излучения 200, 300 и 400 Вт. Как видно из рис. 2, линия в спектре КРС на $482\text{--}484\text{ см}^{-1}$ проявляется независимо от режима обработки, однако возникает существенное знакопеременное изменение ее интенсивности: с 19 до 137 при 100 Вт и затем снижение до 67–300 Вт. Такое изменение можно объяснить частичным испарением вновь возникающей под действием лазерного излучения фазы.

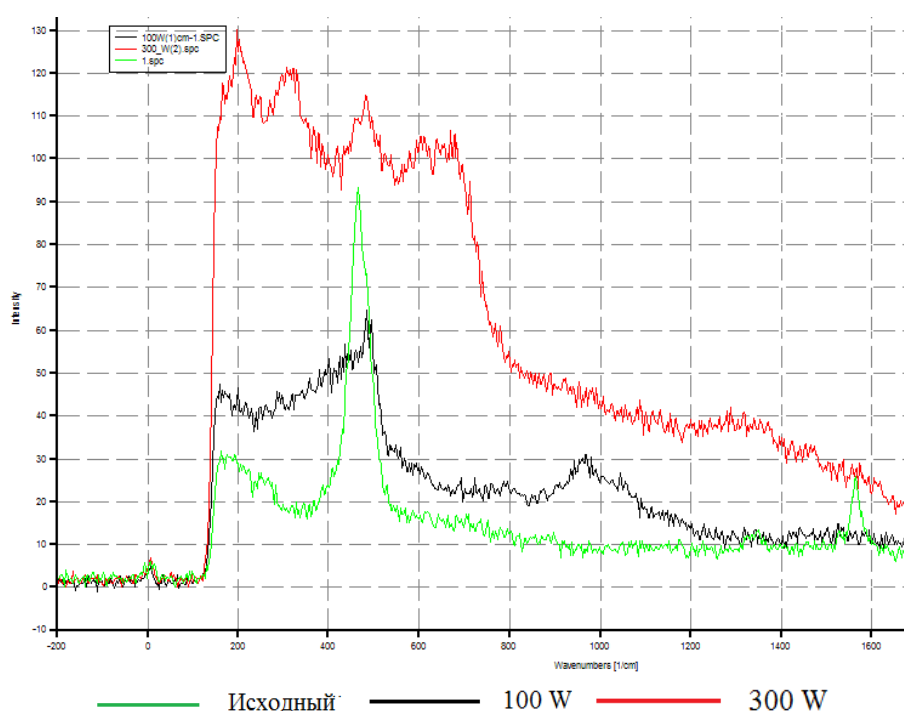


Рис. 2. Изменения в Раман-спектрах для карбонатной породы с пиритом

Анализ КРС, как уже отмечалось, проводился в областях с размерами не более 500 нм на длине волны возбуждения 532 нм. Это позволяло изучать КРС в областях с различными морфологическими и визуальными особенностями. Для образца туфосланца с пиритизацией были получены спектры КРС для областей с различными окрасками в конфокальном микроскопе, включая область с характерным металлическим, желтоватым блеском. Полученные спектры существенно отличаются. Так, для области с желтым блеском возбуждается, строго говоря, только одна линия — 392 см^{-1} — с интенсивностью, в пять раз превышающей все остальные: 1074 и 219 относительных единиц. Столь существенное ее возрастание на остальном фоне может быть объяснено эффектом так называемого поверхностного усиления рамановского рассеяния (SERS). Совместное использование данных по элементному составу с данными КРС позволило детализировать химическую структуру изучаемых минеральных соединений. Естественно, для более качественной идентификации получаемых спектров требуется использование, помимо КРС, и других аналитических методов.

Таким образом, можно заключить, что лазерные методы находят все более широкое применение. Структурирование поверхностей необходимо для анализа минерального сырья, а также в качестве одного из путей повышения технологических решений извлечения ценных компонентов. Об этом же говорят полученные патенты на изобретения. Также могут решаться экологические проблемы.

Список источников

1. Chanturiya V. A., Bunin I. Zh. Advances in pulsed power mineral processing technologies // Minerals. 2022. Vol. 12, № 9. С. 1177.
2. Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Самусев А. Л., Хабарова И. А. Теория и практика применения комбинированных физико-химических и энергетических воздействий на геоматериалы и водные суспензии // Горный журнал. 2017. № 11. С. 77–83. DOI: 10.17580/gzh.2017.11.14
3. Anthony N., Frostevarg J., Suhonen H., Wanhainen C., Penttil A., Granvik M. Laser processing of minerals common on asteroids // Optics & Laser Technology. 2021. 135. 106724. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106724>
4. Литвинцев В. С., Банщикова Т. С., Леоненко Н. А., Шокина Л. Н. Создание нетрадиционных технологий извлечения упорных форм золота из минерального сырья техногенных месторождений // Обогащение руд. 2009. № 3. С. 11–14.

5. Leonenko N. A., Vanina E. A., Kapustina G. G., Veselova E. M. Study of nonlinear effect about laser-induced processes of nanodispersed gold in mineral association // *Advanced Materials Research*. 2013. Т. 772. С. 355–358. 10.4028/www.scientific.net/AMR.772.355
6. Пат. 2541248 Российская Федерация, МПК C2. Способ выделения ультрадисперсных и коллоидно-ионных благородных включений из минерального сырья и техногенных продуктов и установка для его осуществления / Кузьменко А. П., Храпов И. В., Кузьменко Н. А., Леоненко Н. А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ). № 2012130446/02 от 17.07.2012; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4. 4 с.
7. Леоненко Н. А., Ванина Е. А., Веселова Е. М., Капустина Г. Г. Разработка научных основ извлечения субмикронных форм золота из техногенного сырья // *Экологическая химия*. 2013. Т. 22, № 3. С. 162–168.

References

1. Chanturiya V. A., Bunin I. Zh. Advances in pulsed power mineral processing technologies. *Minerals*, 2022, vol. 12, no. 9, pp. 1177.
2. Bunin I. Zh., Ryazanceva M. V., Samusev A. L., Habarova I. A. Teoriya i praktika primeneniya kombinirovannykh fiziko-himicheskikh i energeticheskikh vozdeystviy na geomaterialy i vodnye suspenzii [Composite physicochemical and energy action on geomaterials and aqueous slurries: theory and practice]. *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 2017, no. 11, pp. 77–83. DOI: 10.17580/gzh.2017.11.14. (In Russ.).
3. Anthony N., Frostevarg J., Suhonen H., Wanhainen C., Penttil A., Granvik M. Laser processing of minerals common on asteroids. *Optics & Laser Technology*, 2021, 135, 106724. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106724>
4. Litvincev V. S., Bانشchikova T. S., Leonenko N. A., Shokina L. N. Sozdanie netraditsionnykh tekhnologiy izvlecheniya upornykh form zolota iz mineral'nogo syr'ya tekhnogennykh mestorozhdeniy [Development of non-conventional technologies for recovery of refractory gold forms from mineral raw materials of production-induced deposits]. *Obogashchenie rud*, 2009, no 3, pp. 11–14. (In Russ.).
5. Leonenko N. A., Vanina E. A., Kapustina G. G., Veselova E. M. Study of nonlinear effect about laser-induced processes of nanodispersed gold in mineral association. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 772, pp. 355–358. 10.4028/www.scientific.net/AMR.772.355
6. Pat. [Patent] 2541248 Rossijskaya Federaciya [Russian Federation], MPK C2. *Sposob vydeleniya ul'tradispersnykh i kolloidno-ionnykh blagorodnykh vkluyuchenij iz mineral'nogo syr'ya i tekhnogennykh produktov i ustanovka dlya ego osushchestvleniya* [Method for isolating ultrafine and colloid-ion noble inclusions from mineral raw materials and technogenic products and installation for its implementation]. Kuz'menko A. P., Hrapov I. V., Kuz'menko N. A., Leonenko N. A. Zayavitel' i patentoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya "Yugo-Zapadnyj gosudarstvennyj universitet" (YUZGU) [Applicant and patent holder Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "South-Western State University" (SWSU)]. Zayavka № [Application No] 2012130446/02 ot 17.07.2012; opubl. [published] 10.02.2015, Byul. [Bull.] No 4, 4 p. (In Russ.).
7. Leonenko N. A., Vanina E. A., Veselova E. M., Kapustina G. G. Razrabotka nauchnykh osnov izvlecheniya submikronnykh form zolota iz tekhnogennogo syr'ya [Development of scientific bases for the extraction of submicron forms of gold from technogenic raw materials]. *Ekologicheskaya himiya* [Environmental chemistry], 2013, Vol. 22, no. 3, pp. 162–168. (In Russ.).

Информация об авторе

Н. А. Леоненко — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the author

N. A. Leonenko — PhD (technical), Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.