

矿物浮选表面性质测试方法研究进展

王佳丽^{1,2,3}, 王介良^{1,2,3}, 时景阳^{1,2,3}, 吴旭^{1,2,3}, 曹钊^{1,2,3}

1. 内蒙古科技大学 矿业与煤炭学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古矿业工程重点实验室, 内蒙古 包头 014010;
3. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 内蒙古 包头 014010

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)01-0101-13

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.01.004

摘要 浮选是一种根据物料表面物理化学性质(主要指润湿性)的差异在气、液、固三相流中对物料进行分离和提纯的技术, 常用于矿物的分选。对矿物基本浮选行为、表面电性、吸附及溶液化学行为等的研究, 是确定浮选药剂与矿物表面相互作用机理的基本方法, 但对许多复杂浮选体系, 更需要各种现代测试方法去表征或证明这些作用机理, 更清楚地从微观层面揭示浮选药剂与矿物表面相互作用的本质。综合分析了成像分析技术如原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)和表面成分分析技术如 Zeta 电位、红外光谱、拉曼光谱、X 射线光电子能谱(XPS)、飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)等测试方法在浮选中的应用和研究现状, 为今后浮选界面测试发展提供参考。

关键词 浮选; 测试技术; 成像分析; 表面成分分析

引言

浮选是一种利用矿物间润湿性差异实现目标矿物与其他矿物的选择性分离的共性技术, 具有适应性强、分选效率高、富集系数大、精矿品位高等优点, 是应用最为广泛和有效的一种细、超细材料分选手段^[1], 但它是一个复杂的过程, 会受颗粒大小和形貌、颗粒组成和颗粒表面性质的影响。由于浮选过程十分复杂, 对矿物颗粒表面进行表征是一个极具挑战性的任务, 更需要各种现代测试方法去表征或证明浮选作用机理。

本文对浮选剂与矿物表面作用的组分及微观机制分析中常用的研究方法进行了总结, 从微观角度深入地了解浮选过程中矿物离子、化学键、表面能等的状态, 矿粒与浮选药剂的作用机制, 溶液中矿物表面亲疏水及相互作用的微观机制等, 对原子力显微镜、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、Zeta 电位测量仪、红外光谱、拉曼光谱、X 射线光电子能谱、飞行时间二次离子质谱仪等在浮选研究中的应用进行总结。

1 显微分析方法

为了观察矿物表面形态的细节, 可利用成像分析

方法对矿物表面进行可视化观察, 如利用原子力显微镜(AFM)对矿物表面进行成像、利用透射电子显微镜(TEM)观察其内部结构、利用扫描电子显微镜(SEM)研究其表面或断口的细微结构。

1.1 原子力显微镜 AFM

矿物浮选时常需要添加多种药剂, 调控其表面理化特性, 从而达到浮选分离的目的, 原子力显微镜(AFM)可以根据表面起伏高低观察药剂加入前后对矿物表面的作用强弱, 主要被用来测量固体颗粒之间的水化或疏水相互作用力的曲线, 以揭示颗粒间团聚或分散的机制, 揭示矿物表面疏水微观机制。AFM 主要包括激光发生器, 悬臂系统, 可对试件进行表面扫描、三维运动的压电驱动器, 接收激光反馈的传感系统, 反馈回路等。AFM 的探头是一根安装在一根弹性支架上的纳米针, 在扫描器运动过程中, 试样表面的波动会对探针施加不同的力, 从而引起悬臂的微小变形或振幅变化^[2], 工作原理如图 1。

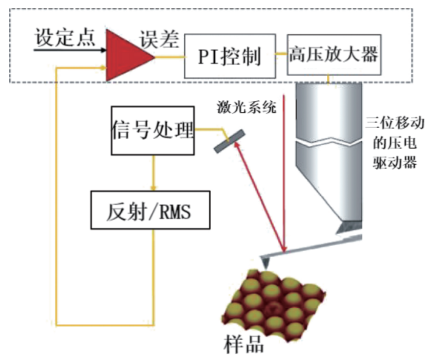
原子力显微镜(AFM)具有扫描样品的专用探针, 可以直接分析样品表面的三维图像, 观察矿物的表面特征。Li 等^[3]用 AFM 观察了纯赤铁矿的表面形貌,

收稿日期: 2024-09-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2901000, 2022YFC2905302); 国家自然科学基金项目(52264033, 52364034)

作者简介: 王佳丽(2001—), 女, 河南商丘人, 博士研究生, 主要从事矿产资源高效利用, E-mail: 2022011025@stu.imust.edu.cn。

通信作者: 曹钊(1985—), 男, 湖北随州人, 博士, 教授, 主要从事战略矿产资源高效利用, E-mail: caozhao1217@163.com。

图1 AFM工作原理^[2]Fig. 1 AFM working principle^[2]

发现其表面光滑且颗粒呈六边形。AFM也可用于观察药剂分子在矿物表面的吸附情况, DONG等^[4]发现聚丙烯酸钠吸附于方解石表面, 其吸附深度为4~5 nm, 且分布均匀、致密、呈点状; 在对白钨矿浮选的研究中发现, Pb^{2+} 会显著提高油酸钠在白钨矿表面的吸附能力, 但对其吸附层厚度和吸附方式无明显影响^[5]。Jin等^[6]通过AFM成像发现, 不同浓度 Ca^{2+} 存在时, CMC对滑石的吸附形态不同: 在无 Ca^{2+} 存在时, CMC的表面覆盖率较低, 表面形貌为随机分布的凸点结构; 当 Ca^{2+} 浓度为 10^{-3} 和 10^{-2} mol/L时, CMC在滑石表面形成的分子膜的表面覆盖率较高, 呈网状多层吸附。

AFM可以直接对矿物的形态和粒度进行三维性能表征。Bai等人^[7]首次利用AFM对白云母进行表征, 获得了白云母的二维(2D)图像、三维(3D)结构图像和表面粗糙度, 如图2所示。

AFM以其超高的空间分辨能力, 不仅可以直接观察到物质表面的原子结构, 还可以观察矿物的表面结构、微观形貌等。近年来发展起来的AFM胶体探针技术(AFM-CPT), 通过测量胶体探针在电解质溶液中受到的表面作用力, 得到其表面电势和电荷密度, 从微观角度揭示了物体间的相互作用机理^[8]。Li等^[9]利用AFM-CPT方法测定了Al-PAM与HPAM共用时沥青、黏土及相互间的界面作用力, 发现加入Al-PAM可以改善沥青界面间的附着力, 有利于沥青的团聚和回收。AFM-CPT也用于测定矿物间的相互作用。Yang等^[10]通过AFM-CPT方法研究表明, 在酸性条件

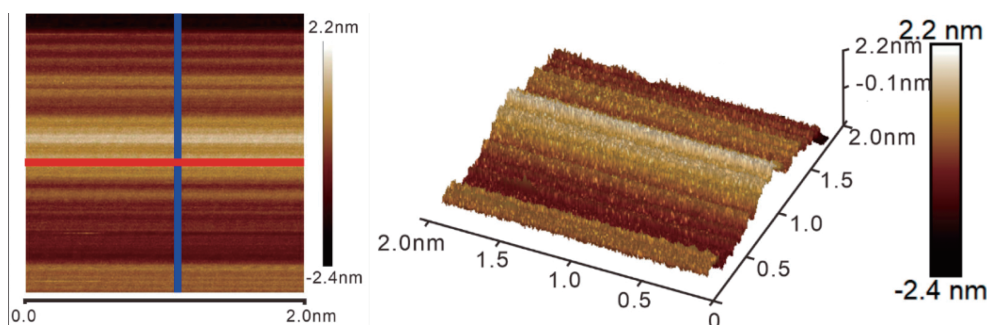
下, 白钨矿与萤石之间的作用力为斥力, 而在碱性条件下, 两者之间的作用力为引力, 但在油酸钠溶液中, 无论是酸性还是碱性条件, 两者之间的作用力都是引力。

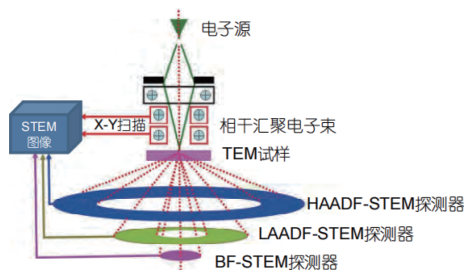
AFM能对矿物微观表面进行成像, 通过对其表面特性和形貌变化的研究, 能更好地反映药剂在矿物表面的吸附行为。AFM-CPT进一步表明了矿物浮选过程中微粒间的相互作用, 从而更深入地了解矿物浮选微观机理。近年来, 许多学者也将原子力显微镜和密度泛函理论结合起来使用^[11], 得到了捕收剂与矿物分子之间相互作用的信息, 对浮选捕收剂做出合理选择的同时更好地了解浮选过程中碳氢捕收剂与矿物表面的相互作用。虽然许多学者都能够通过现代测试方法对吸附于矿物表面的离子进行高分辨率成像分析, 但是其吸附的内在机理及其吸附形式仍然缺乏更深层次的探究。

1.2 透射电子显微镜 TEM

透射电子显微镜(TEM)利用电子枪发射出的电子束, 经聚光镜聚焦投射到样品上, 然后将样品置于光源与成像系统间, 电子束穿过试样后依次经过物镜、中间镜和投影镜, 最后在荧光屏上获得电子显微像^[12], 现代先进的透射电镜通常具有两种成像模式, 即TEM和扫描透射电子显微镜(STEM)^[13](成像原理如图3), TEM采用静态的平行电子束成像, 而STEM可以形成明场(BF)或暗场(DF)STEM图像, 多用于矿物表面形貌分析观察。随着技术的逐渐发展, 特别是近些年来高速高精度的能谱化学分析探测器、原位多功能样品杆、高速相机、电脑智能系统等功能附件的加入与集成, 使TEM可在特定环境下实现物质精细结构的实时原位观察, 以及局部物理特性的实时原位测量。

TEM不仅可以研究颗粒的形状、尺寸及粒径分布, 而且可以研究表面起伏产生的微观结构。对于矿物样品分析时, TEM发现了未被发现的微小颗粒, 如叶美芳^[14]在研究绢云母时, 偶然发现了微小的石膏颗粒。丁秀云^[15]在铁氧体磁性颗粒的TEM照片中发现,

图2 白云母样品的AFM二维平面剖面图和三维高度图像结构图像^[7]Fig. 2 AFM 2D plane profile and 3D height image structure image of muscovite mica sample^[7]

图 3 STEM 的成像示意图^[13]Fig. 3 STEM imaging schematic^[13]

样品颗粒形貌呈颗粒状, 具有良好的分散性, 并且粒径分布比较均匀。TEM 技术能够获取目前难以分析的、粒径在 10 μm 以下的矿物结构, 如小秦岭金矿区使用 SAED 模式发现了新矿物灵宝矿^[16]; 还可以研究矿物的生长模式^[17]、出溶^[18]及结晶度^[19]等。TEM 观察到了氟碳铈矿与钙系氟碳酸盐稀土元素矿物在微纳米尺度沿 (001) 面会形成有序的连生现象^[20-21], 如图 4。

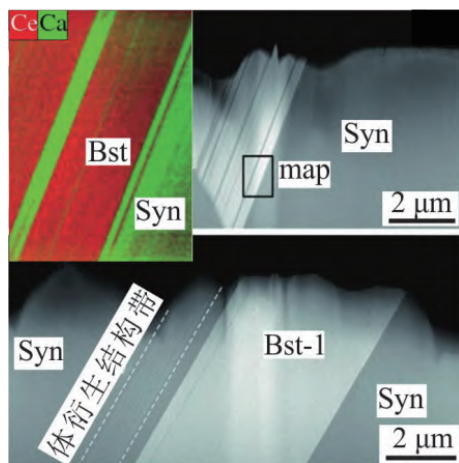


图 4 氟碳铈矿 (Bst) 与新奇钙铈矿 (Syn) 成纳米级的体衍生结构^[20], 图中左上角插图 map 方框位置为 Ce(红色)和 Ca(绿色)叠加的元素面分布图

Fig. 4 Bastnaesite (Bst) and novel calcio-cerite form (Syn) form nanoscale bulk derived structures^[20]

TEM 是一种能够在微纳尺度下对微细矿物进行直接鉴别的先进手段, 有助于理解浮选过程中元素的赋存状态, 从而提高其被合理利用的可能性。但其微区成分研究受到附件 EDS 和电子能量损失谱 (EELS) 等手段的制约, 且样品制备困难, 在应用中受到很大限制。

1.3 扫描电子显微镜 SEM

扫描电子显微镜 (SEM) 从电子枪阴极发射出电子, 经过栅极的调制, 在阳极上加速, 生成电子束, 与试样发生作用后, 生成背散射电子、二次电子、X 射线、阴极荧光等多种信号, 由不同的检测器所接收并加以放大, 使成像显示器与各扫描点的亮度同步, 得到衬度图像。SEM 能够对样品的形态分布进行微观分析, 同时又能对样品中不同组成成分进行定性及半

定量分析见图 5^[22]。

SEM 利用电子与样品相互作用产生的二次电子等信息, 实现对样品二维表面形貌表征, 获得矿物表面的颗粒大小和低维形态等重要信息。Yang 等^[23]研究了 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 对辉钼矿浮选的显著抑制作用, Cu 和 Fe 元素均匀而密集地分布在辉钼矿表面, 证明了大量的 Cu 和 Fe 吸附在辉钼矿表面能抑制辉钼矿的浮选。Cheng 等^[24]使用 SEM 分析得到了聚丙烯酸钠 (PAAS) 絮凝后在赤铁矿表面的吸附形态特征和能谱图谱。如图 6 所示, 吸附后的 PAAS 在赤铁矿表面呈点状形态(如图所示白点), 并分散在赤铁矿表面。

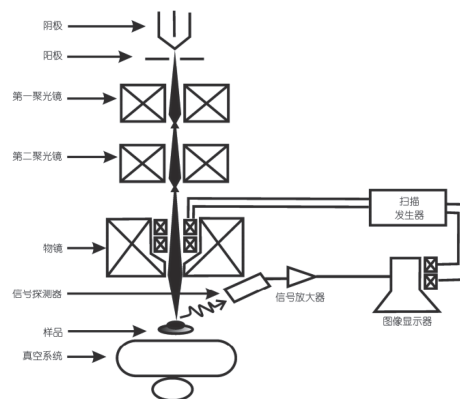
图 5 扫描电子显微镜结构示意图^[22]

Fig. 5 Schematic diagram of scanning electron microscope structure diagram^[22]

通过 API 函数分别控制 SEM 和能谱仪 EDS 自动运行的参数自动分析系统 (BPMA)^[25], 实现了对样品的自动测量与矿物自动识别, 还可以对样品的矿物组

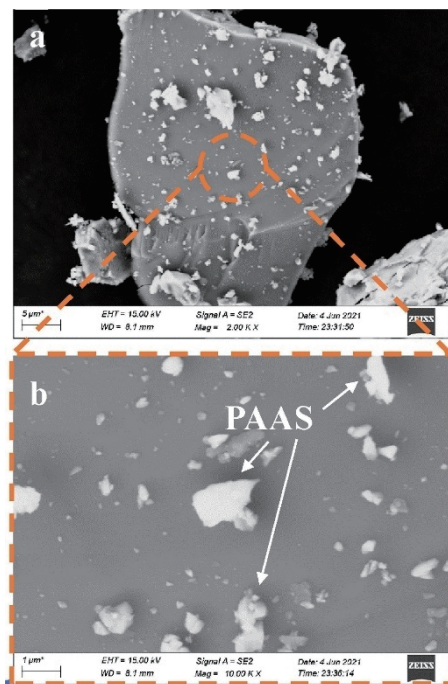
图 6 PAAS 吸附后的赤铁矿表面 SEM 形貌^[24]

Fig. 6 SEM morphology of hematite surface after PAAS adsorption^[24]

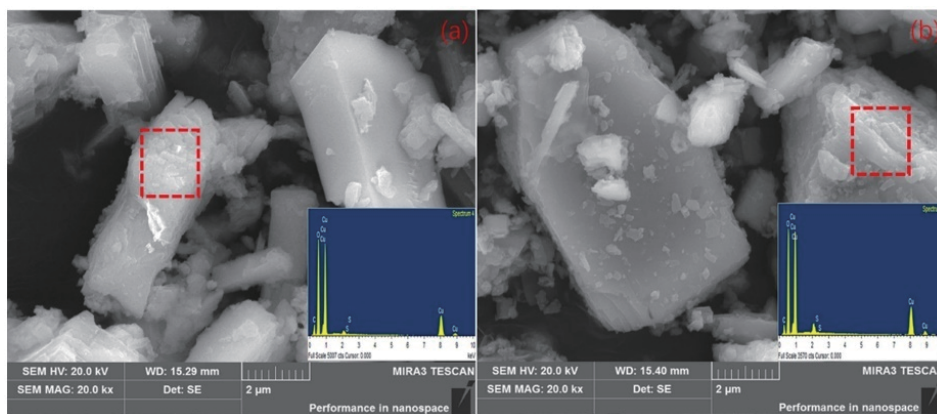


图 7 经 Na_2S 处理的孔雀石 (a) 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{S}$ 处理的孔雀石 (b)SEM 图^[27]

Fig. 7 SEM images: (a) Malachite treated with Na_2S ; (b) Malachite treated with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{S}$ ^[27]

成及含量、嵌布粒度分布等工艺矿物学参数进行快速准确的测定。曹玉璐等^[26]利用 SEM-EDS 能谱法进行重矿物统计,既能观察矿物的微观形貌与蚀变现象,又能实时采集数据,避免了统计时蚀变矿物对原生矿物数量的影响。Liu 等^[27]利用 SEM-EDS 对硫化后的孔雀石进行了形貌观察。从图 7a 可以看出,经过 Na_2S 处理后,孔雀石表面出现了一些不规则的附着物,特别是在断层处。图 7b 为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 Na_2S 共同作用处理的孔雀石的表面形貌,硫化物附着在孔雀石表面,表明 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 促进孔雀石表面硫化物的形成。

由于 SEM 仅能观测到样品的表面形貌,不能反映出样品的内部结构,而且无法用能谱仪来进行表征,因此它存在着一定的局限性,要获得更加精准的测试结果,就需要借助多元化的分析手段,对样品进行有针对性的研究。

2 表面测试方法

Zeta 电位测定是测量矿物表面电性的方法,也可测量与浮选药剂作用前后电位变化。红外光谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等也是常用的表面测试方法,红外光谱通过吸收光谱可以确定物质组成及化学键与分子结构,X 射线光电子能谱用于确定元素种类和相对含量。其中拉曼光谱可以提供分子内部振动信息的直接量度,用来分析物质构成,测量材料晶格振动能量,TOF-SIMS 作为一种独特的表面分析技术,也广泛应用于表面组分的可视化。

2.1 Zeta 电位测量

物质表面的每个粒子都是带电的,当粒子与液体接触时,在界面处产生反电荷,粒子在接触面获得电荷,这个电荷立即被来自电子体的反离子补偿,这种现象产生了粒子与电子体之间的电位差,即 Zeta 电位。通过测定粉体的 Zeta 电位,可以得到 pH-Zeta 电位关系图,其中表面电荷达到零的 pH 值被称为等电点 (IEP),零表面电荷密度的点为零电荷点 (PZC)。Zeta

电位是在固-液界面处产生的电位,其程度决定了两个表面的黏附程度,是测定矿物表面电性的一种常规方法,用来评价浮选药剂在不同矿物表面的吸附性能,进而了解矿物浮选性能的差异^[28]。

由于 Zeta 电位随电解质浓度的变化而变化,可以用来表示金属离子、试剂和矿物表面之间的相互作用^[29-30]。Tian 等^[31]为了研究 Fe^{3+} 对 BHA 浮选锡石的影响进行了 Zeta 电位测量,发现 Fe^{3+} 在质量浓度为 10 mg/L 时,锡石的 Zeta 电位负移明显增加,表明 Fe^{3+} 能有效增强 BHA 在锡石表面的吸附,Zeta 电位结果与浮选实验结果一致。Shi 等^[32]在 pH 值 7.5~11、油酸钠浓度 1.4×10^{-4} mol/L 时,研究了菱锌矿 (ZnCO_3) Zeta 电位的变化,发现油酸钠的存在导致菱锌矿 Zeta 电位在中性 pH 值下下降了 50 mV,此时回收率最高。Jordens 等^[33]研究了油酸钠浓度为 2.62×10^{-4} mol/L 时氟碳铈矿的吸附情况,在整个 pH 范围内,Zeta 电位都发生了负移。此外,阴离子磷酸酯也会导致 Zeta 电位在 pH=3~10 范围内变得更负^[34],因为阴离子捕收剂被矿物表面排斥,从而使油酸盐化学吸附到氟碳铈矿上。Tian 等^[35]研究了硝酸铅中 Pb^{2+} 对 BHA 捕收剂浮选白铅矿 (SnO_2) 的影响,结果表明,加入硝酸铅后 BHA 在锡石表面的吸附能力随锡石的 Zeta 电位上升而升高。Han 等^[36]采用 Zeta 电位对 BHA 和硝酸铅共同作用的白钨矿测试时,发现 Pb^{2+} -BHA 络合物表面带正电荷,而白钨矿表面带负电荷, Pb^{2+} -BHA 络合物倾向于静电吸附在矿物表面。

Keith Quast 等^[37]使用 Zeta 电位对在油酸盐存在下的非硫化物矿物悬浮液进行了详细的研究,存在油酸盐时非硫化矿物的 Zeta 电位和等电点与不存在油酸盐时相比都有所降低,且油酸盐在非硫化物矿物表面上主要生产化学吸附。同时油酸钠与赤铁矿样品相互作用时,Zeta 电位和其等电点随之降低,在整个 pH 范围内,赤铁矿与油酸盐接触时的 Zeta 电位接近于没有赤铁矿时的油酸盐的值。赤铁矿样品中含有较多 SiO_2 时会产生一个更复杂的体系,在酸性 pH 区,

固有的 SiO₂ 的影响比吸附的油酸盐的影响更大^[38]。

Zeta 电位通过测定不同矿物表面金属离子电荷强度, 从而确定其分布状态, 但 Zeta 电位也会受到 pH、电导率、介质中离子浓度等因素的影响。

2.2 红外光谱

光谱分析是现代化学分析中最重要的手段之一, 基于分子振动对红外光的吸收, 能够获得分子的能级结构、化学键、分子形貌等信息^[39]。红外光谱和傅里叶变换红外光谱是浮选药剂作用机理研究时用到的重要手段。

2.2.1 红外光谱 IR

红外光谱 (IR) 包括中红外光谱 (2.5~25 μm) 和近红外光谱 (0.75~2.5 μm), 是研究分子内化学键运动的一种吸收光谱, 从分子层次揭示矿物的成分与结构, 通过吸收峰的位置及变化和强度揭示浮选药剂发生物理或化学吸附的机理^[40]。

孙鑫等人^[41]采用红外光谱分析表明, 孔雀石表面的 Cu²⁺与邻苯二羟肟酸离子发生了强烈的化学吸附, 使其疏水性大大增强。Linh 等^[42]采用红外光谱分析了抑制剂羧甲基纤维素 (CMC) 在滑石表面的吸附机理, 结果表明 CMC 在滑石表面主要以化学吸附的方式存在, 与捕收剂分子形成较强的竞争吸附, 从而高效地分离硫化物与滑石。许鹏云等^[43]通过对捕收剂分子、原矿表面、捕收剂作用后的矿物表面分别进行红外光谱测试, 对比三者红外光谱图的吸收峰, 通过有无新的吸收峰或吸收峰位置的改变, 判断药剂在矿物表面发生了化学反应、化学吸附或物理吸附。表 1 是一些常见药剂的红外光谱分析。

红外光谱手段在浮选中的应用有助于新的高效、无污染浮选药剂的开发, 能够深入理解不同矿物颗粒与化学物质之间的相互作用机制。然而红外光谱在浮选研究中仍然存在许多不足之处, 包括红外光谱仪器本身的背景误差 2~4 cm⁻¹、吸收峰的重叠问题和非线性问题等。

2.2.2 傅里叶变换红外光谱 FTIR

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 通过傅里叶变换将

红外光谱的各种信息分离并分析, 具有快速扫描、高分辨率和高灵敏度等特点, 提供了分子指纹谱图, 用于阐明化学组成和分子相互作用, 可实现同时对多种物质进行定性定量检测, 且不损坏样品, 在机理研究、性能表征、成分检测等方面有着广阔的应用前景^[47]。

叶建军等^[48]采用显微-傅里叶变换红外光谱仪的反射模式, 研究不同浓度油酸钠下胶磷矿表面的吸附状态及形貌, 发现反射红外光谱有更高的灵敏度, 更好地揭示了实际浮选过程中的吸附机理。Cheng 等^[49]对石英与十二胺 (DDA) 和离子液体 (ILs) 吸附后的 FTIR 曲线进行分析, 纯石英的谱图中只出现了石英的特征峰位置, 没有烷基峰谱, DDA 和 ILs 在石英表面主要发生静电吸附^[50-51]。通过红外光谱中新峰的出现和峰的移动进一步分析了 ILs 和 DDA 的吸附, 吸附越多, 烷基链越密, 范德华力的影响越大, 亚甲基峰的伸缩振动越弱。

原位衰减全反射傅立叶变换红外光谱 (ATR-FTIR) 由于能够灵敏地监测矿物表面试剂的结构变化, 被广泛用于分析浮选过程中矿物与试剂的相互作用^[52]。Meng 等^[53]根据原位 ATR-FTIR 的结果认为, Mg²⁺和 Ca²⁺存在时, 油酸钠在锂辉石上的吸附比 Fe³⁺存在时强, 这与 Gao 等^[54]对金属离子活化机制的假设一致。Luo 等^[55]使用 ATR-FTIR 研究了混合捕收剂苯羟肟酸/十二胺 (BHA/DDA) 对钛铁矿的影响, 对于纯试剂 BHA/DDA (图 8a) 在 1 491、1 630、1 722 和 2 360 cm⁻¹ 处观察到 4 个显著峰, 对于作用后的钛铁矿 (图 8b) 在 1 542、1 685、1 775 和 2 394 cm⁻¹ 处观察到相应的 4 个峰, 发现它们分别移动 51、55、53 和 34 cm⁻¹, 说明 BHA/DDA 配合物在钛铁矿表面发生了化学吸附。使用原位 ATR-FTIR 可以获得吸附分子的吸附等温线^[56]、吸附密度、吸附结构^[57]和吸附取向等。将原位 ATR-FTIR 与密度泛函理论 (DFT) 相结合, 也是详细研究系统的良好分析工具^[58]。Anna K 等^[59]使用 ATR-FTIR 揭示了羟基甲酸酯官能团振动频率的变化, 对应氟碳铈矿表面与铈阳离子的螯合, 与 DFT 计算的分子振动频移和振动光谱测量的烃链取向一致。

FTIR 技术在矿物与药剂作用机理研究、性质表征和成分检测等方面有着十分重要的应用, 随着各种

表 1 常见药剂的红外光谱分析
Table 1 Infrared spectroscopic analysis of common agents

药剂	作用矿物	红外光谱分析	结论
维纶胶 WLG (抑制剂)	滑石	3 675.72 cm ⁻¹ 和 665.07 cm ⁻¹ 处的特征峰是滑石中 Mg-O 的拉伸振动和弯曲振动导致, 而在 467.76 cm ⁻¹ 处的特征峰是滑石中 Si-O 的拉伸振动导致, 而这两个位置的峰无明显变化	WLG 在矿物表面发生物理吸附 ^[44]
油酸钠 NaOL (捕收剂)	菱镁矿	在 2 921.68 和 2 852.50 cm ⁻¹ 处观察到条带, 表明油酸钠被 Mg 表面吸收, 在 2 921.31 和 2 851.26 cm ⁻¹ 处有微小位移	油酸钠在菱镁矿表面发生了化学吸附 ^[45]
水解马来酸酐 HPMA (抑制剂)	白云石	HPMA 分子中的 1 181.83 cm ⁻¹ (C-O 振动)和 1 726.58 cm ⁻¹ (C=O 振动)改变出了 1 204.13 cm ⁻¹ 和 1 662.57 cm ⁻¹ 的新条带, 发生 22.30 cm ⁻¹ 和 64.01 cm ⁻¹ 的显著位移	HPMA 与白云石发生化学吸附 ^[46]

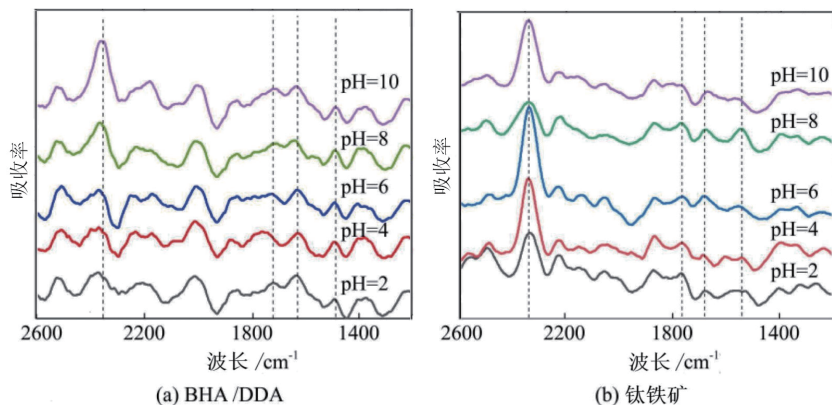


图 8 (a) 纯剂 BHA/DDA 的 ATR-FTIR 差异光谱; (b) BHA/DDA (浓度: 0.2 mmol/L) 在不同 pH 下对钛铁矿的吸附^[55]

Fig. 8 (a) Differential ATR-FTIR spectra of pure agent BHA/DDA; (b) Adsorption of ilmenite by BHA/DDA at different pH (concentration: 0.2 mmol/L)^[55]

检测手段的不断发展,在获取更全面、更精确的数据的同时,也带来了大量数据过载和复杂的光谱图等难题,因而,如何选取适当的数学模型来进行光谱数据的处理就显得尤为重要。

2.3 拉曼光谱

拉曼光谱是一种无标记的、具有化学选择性的光谱技术,利用拉曼散射的原理,通过对不同入射光的散射谱的分析,得到分子的振动、转动等信息,进一步研究分子结构。拉曼光谱虽与红外光谱同属于分子振动光谱,但其拥有诸多红外光谱不可比拟的优势,例如高的空间分辨率,高解析度,测试范围横跨远红外与近红外光谱波段,并且可以直接对水体系进行测试等。其工作原理为:激光光源发射的入射光通过拉曼探头照射到样品上,激发产生拉曼散射光,通过外光路将其从入射狭缝引入光栅,使每种波长的光经色散后依次从出射狭缝进入检测器,进行信号放大得到拉曼光谱数据^[60],如图 9。

拉曼光谱对矿物的识别可以归纳为光谱匹配法和模型拟合法两种。光谱匹配法的基本思路是建立一种参考光谱库,在对待检物体进行分类时,先将待检物体的光谱与已有的参照光谱一一匹配,然后通过匹配程度判断待检矿物的种类。模型拟合法是根据已知矿物的拉曼特征峰拟合拉曼谱线模型。杨丽萍等^[61]使用拉曼光谱仪对选矿过程中磷矿的浮选药剂及相关原料进行谱图分析,并将拉曼光谱数据存入自建的拉曼光谱专项数据库。

Alves 等^[62]在 1064 nm 激发、光谱分辨率为 1.0 cm⁻¹时对一些碳酸盐矿物进行拉曼光谱的测试。图 10 显示了每种矿物的一个样本的数据。菱铁矿、蓝铜矿和孔雀石在 1064 nm 激发下无法获得拉曼光谱,菱铁矿表现出较大的热背景干扰,而蓝铜矿和孔雀石在很小的人射激光功率下也能表现出光热分解。对矿物样品主要从阳离子取代引起的拉曼带的移动和拉曼带

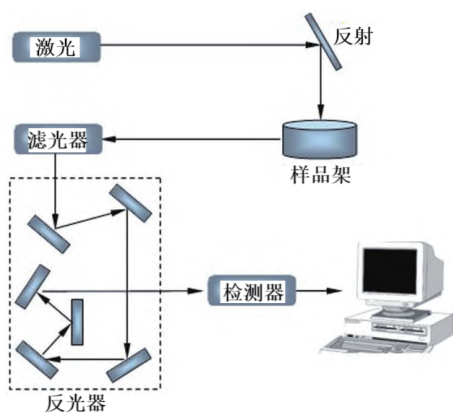


图 9 拉曼光谱结构示意图^[60]

Fig. 9 Diagram of Raman spectrum structure^[60]

的强度两个参数进行分析。

拉曼光谱是表征矿物间化学键作用的有效手段,可在微米尺度上对其进行定性、定量研究。拉曼光谱还能确定不同赋存状态下的矿物结构,示踪其演变过程。陈铄等人^[63]通过拉曼光谱检测不同类型硅质岩的结构特征,追溯出硅质岩在造山作用中的演变轨迹。此外,显微激光拉曼光谱也是一种用于分析物质结构和化学成分的方法。使用激光拉曼光谱对桂中铝土矿中 TiO₂ 同质异象矿物也能进行快速准确的识别^[64],为金红石原位 U-Pb 定年研究中的矿物识别提供了新思路。

拉曼光谱兼具光谱类分析技术的诸多优点,而且不限于定性分析,只要采集的拉曼光谱波数足够,其数据会会在其拉曼偏移范围内覆盖众多化学键、特征官能团耦合的特征峰,特征峰的强度与官能团的含量呈正相关关系,可以通过建立矿物模拟识别方法提升效率并发挥光谱库的大数据优势,且其在微生物、油气地质等方面也有广泛应用。

2.4 X 射线光电子能谱 XPS

X 射线光电子能谱 (XPS) 以 Einstein 光电定律为基础,将 X 射线照射样品表面,测定原子的价电子束

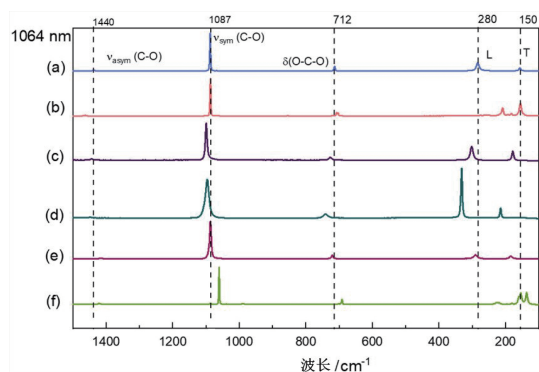


图 10 方解石 (a)、霏石 (b)、白云石 (c)、菱镁矿 (d)、菱锰矿 (e) 和辉石 (f) 在 1064 nm 激发源下的拉曼光谱^[62]

Fig. 10 Raman spectrum at 1064nm excitation source of calcite (a), aragonite (b), dolomite (c), magnesite (d), rhombosite (e) and pyroxene (f)^[62]

缚能及化学位移, 获得元素种类、原子的结合状态以及电荷分布状态等信息, 也用于对不同种类颗粒进行定位^[65], 对元素进行定量以及半定量分析, 测量电子发射的能量和角度等信息分析表面化学成分、化学键状态及其化学环境(图 11)。XPS 可对矿物表面元素进行定性、半定量和价态分析, 从而获取矿物表面的信息, 研究浮选药剂与矿物作用前后矿物表面元素成分和元素价态变化, 推断出浮选药剂与矿物表面的作用机理。通过 XPS 的谱峰强度可计算出各原子质量浓度, 原子质量浓度的变化也能直接反映出离子的变化情况。

在浮选过程中, Mark C. Biesinger^[66] 对铅锌矿与辉铜矿表面化学机理进行了研究, 粗选回路中辉铜矿的氧化程度较高, 在组成和形态上都有明显的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 相对应的沉淀物附着在其表面, 而铅锌矿的浮选与未氧化辉铜矿的附着有关。Mielczarski 等^[67] 研究了黄药与黄铜矿的表面相互作用, 发现黄铜矿表面吸附的黄药离子最初形成亚铜黄药。Kartio 等^[68] 对 Cu 活化闪锌矿进行 XPS 研究发现, 闪锌矿表面的 Cu 处于 $\text{Cu}(\text{I})$ 状态。在类似的 XPS 研究中, Prestidge 等^[69] 发现, 闪锌矿在 pH 值 9 下活化后, 吸附的 $\text{Cu}(\text{II})$ 转化为 $\text{Cu}(\text{I})$ 。在一项浮选实验研究中, 对黄铁矿和闪锌矿进行了 XPS 和飞行时间二次离子质谱的表面分析^[70], 表明在样品矿物相表面发现的大部分铜来源于铜 (I)。170 °C 高温空气氧化预处理后, 黄铜矿表面的氧化程度大于方铅矿, 且在黄铜矿表面形成的 FeOOH 和 CuO 亲水物种大大增加了黄铜矿的亲水性, 并阻碍了丁基黄原酸钠 (SBX) 在黄铜矿上的吸附^[71]。

近年来, 在一些新的药剂或方法用在矿物浮选时, XPS 对矿物表面进行鉴定分析也有不错的效果。Zhu 等^[72] 研究开发了一种名为透明质酸 (HA) 的二糖单元糖胺聚糖作为一种新的闪锌矿抑制剂, 用于铅锌硫化矿物的浮选分离, HA 通过 N-乙酰基和羧基与闪锌矿上 Zn 位点的配位发生化学吸附, 通过疏水相互作用

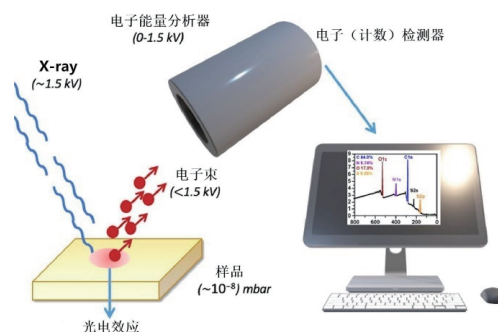


图 11 XPS 原理示意图^[65]

Fig. 11 XPS principle diagram^[65]

在方铅矿表面发生弱吸附。Zhao 等^[73] 首次将十二烷基苯磺酸异丙醇胺 (DBIA) 作为捕收剂用于钛铁矿浮选, XPS 检测表明, DBIA 通过与 Fe^{3+} 活性位点反应在钛铁矿表面产生化学吸附, 在钛辉石表面仅发生弱物理吸附。Liu 等^[27] 在观测 Na_2S 处理后孔雀石的 Cu 2p 谱时发现出现了 Cu (II) 和 Cu (I) 两个峰, 如图 12, 表明孔雀石表面的 Cu (II) 部分被还原, 这一现象验证了 S(II) 与 Cu (II) 在孔雀石表面的反应。

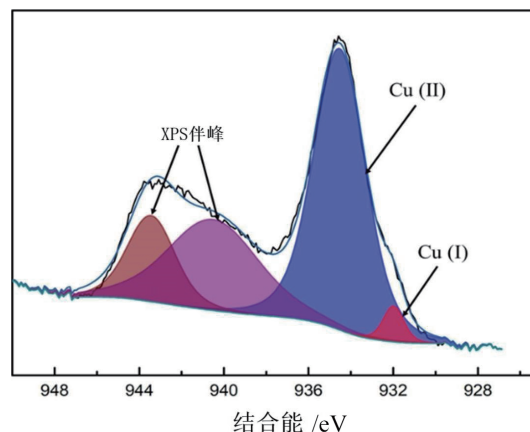


图 12 Na_2S 处理孔雀石的 Cu 2p XPS 光谱^[27]

Fig. 12 Cu 2p XPS spectrum of malachite treated by Na_2S ^[27]

Qi 等^[74] 在 N-[(3-羟基氨基)-丙氧基]-N-辛基二硫代氨基甲酸盐 (OAHD) 对氟碳铈矿浮选的疏水机理研究中, 通过 XPS 表明 OAHD 的二硫代氨基甲酸和羟基通过强化学吸附共同作用在氟碳铈矿表面, 增强了氟碳铈矿对 OAHD 的结合亲和力。OAHD 吸附后的氟碳铈矿、OAHD- Ce^{3+} 析出相 XPS 结果如图 13。

XPS 成像描绘了在特定的表面积上元素组成和化学状态的变化, 可以在选定区域的每个像素上提供完整的 XPS 光谱信息, 从而提供该“成像”区域的最终化学图, 但存在有限的空间分辨率 (μm 范围)、采集时间长、解释非常大的光谱图像数据的不足, 导致难以在现实的时间尺度内提取所需的信息而不产生偏差等问题。除了典型的 XPS 测量外, 更先进的分析如角度分辨 X 射线光电子能谱 (ARXPS)、XPS 的类似 SEM 成像能力也受到更多应用。ARXPS 测量可以揭

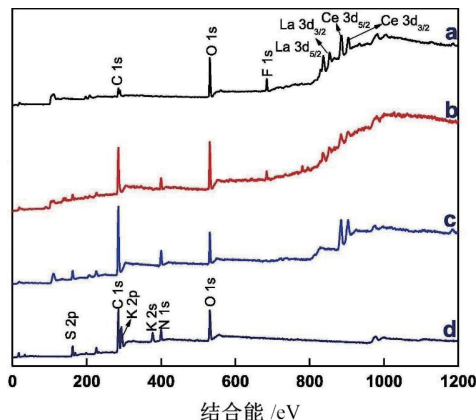


图 13 (a) 裸氟碳铈矿、(b) 经氢化物处理的氟碳铈矿、(c) OAHD-Ce³⁺析出物和 (d) OAHD 的 XPS 扫描曲线^[74]

Fig. 13 XPS scanning curves of (a) bare bastnaesite, (b) hydrogenated bastnaesite, (c) OAHD-Ce³⁺ precipitates, and (d) OAHD^[74]

示等离子体在不同等离子体参数的作用下进入处理聚合物的确切深度,聚合物的性质(即其结晶度)等^[75]。

2.5 飞行时间二次离子质谱 TOF-SIMS

飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 技术是一种独特的矿物表面评价方法。许多研究表明, TOF-SIMS 具有检测和分析浮选过程中矿物表面所需的灵敏度水平,随着现代仪器的发展和应用, TOF-SIMS 分析变得更加容易和常规。TOF-SIMS 利用脉冲式的聚焦一次离子源 (Ar⁺、O⁺、O₂⁺、Cs⁺、Ga⁺、C₆₀⁺、Au⁺、Bi⁺、Ar_n⁺等) 轰击固体样品表面,使样品表面溅射产生二次离子(正离子、负离子、中性粒子、电子等),并以相同的动能 (1~3 keV) 对二次离子进行加速进入飞行时间质量分析器,最终到达探测器被检测^[77],如图 14。

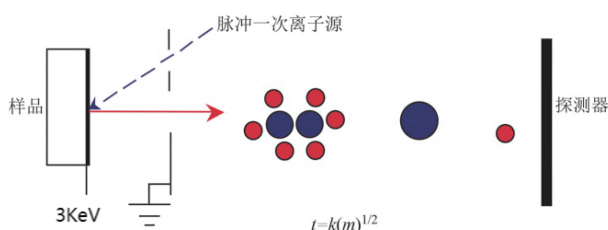


图 14 TOF-SIMS 原理示意图^[76]

Fig. 14 Schematic diagram of TOF-SIMS principle^[76]

TOF-SIMS 能够清楚地将接触角与表面化学联系起来,可作为矿物表面疏水性评价的预测方法。当疏水(捕收剂)和亲水(氧化产物)两种物质结合时,精矿中的颗粒比尾矿中的颗粒更疏水。TOF-SIMS 信号强度受矿物表面离子种类的浓度、物种的溅射产率、基质效应(如离子产率)和束流条件的影响^[78]。但是,作为一种独特的表面分析技术, TOF-SIMS 可以直接确定控制表面反应性的参数,从而对矿物的浮选行为起着重要的作用。

TOF-SIMS 具有检测和分析浮选产品矿物表面

所需的灵敏度水平。Chelgani 等^[78] 研究表明, TOF-SIMS 用于检测、识别和确定精矿和尾矿样品中的矿物颗粒,矿物表面吸附的捕收剂的相对浓度及矿物颗粒表面的吸附能力。Hart 等人^[79] 研究表明,在浮选产品的 TOF-SIMS 数据分析中,主成分分析 (PCA) 能够为相识别和颗粒选择提供有用的信息。在复杂的多相矿石中,元素成像与人工颗粒选择相比,使用 PCA 进行矿物识别是一种更可靠的方法。利用多变量识别,可以更清晰地定义粒子边界,还可以检测不同的矿物相及其表面矿物。Gerson^[80] 也将主成分分析 (PCA) 用于检测精矿和尾矿样品的表面矿物,表明二长岩矿 (MZ) 和石灰岩矽卡岩矿 (LSN) 的含铜组分均表现出明显的表面污染,因此二者掺混对其浮选反应没有明显影响,掺混过程中, LSN 矿石中的亲水负荷部分转移到 MZ 辉钼矿上,导致该组分的浮选反应出现明显的变化。

TOF-SIMS 也常用于铂族金属和硫化物的检测, Lotter 等人^[81] 在探究 Bushveld Merensky 矿床中的滑石与边缘的斜方辉石的浮选行为时, TOF-SIMS 表面化学分析表明,滑石边缘的晶粒表面没有活化的 Cu 或 Ni 离子,而 Cu 和 Ni 离子却作为活化剂与滑石边缘的斜方辉石晶体相关联。Jasieniak 等人^[82] 在 Bushveld 复合体浮选过程中,通过 TOF-SIMS 发现粗铬铁矿表面产生了使其活化的矿物,其精矿中的粗铬铁矿颗粒表面出现了含镁和硅的斑块。

Weedon 等^[83] 采用 TOF-SIMS 分析方法研究了一系列浮选实验中粗氯化钾颗粒的表面性质,以了解高浓度光卤石对氯化钾回收率的影响。Ding 等^[84] 探讨了低碱性体系中 Fenton 试剂对黄铁矿的表面改性机理及其对 Cu-S 浮选分离的响应, Fenton 氧化改性产生的大量羧基铁和硫酸铁严重阻碍了 EX 捕收剂与黄铁矿表面的相互作用,导致黄铁矿被抑制,如图 15。

Dai 等^[85] 在研究环保型抑制剂聚天冬氨酸 (PASP, (C₄H₆O₃N)_n) 对砷黄铁矿表面的抑制机制时,采用 TOF-SIMS 对 PASP 处理前后砷黄铁矿表面的离子碎片图像进行了表征(图 16),表明具有 Fe 和 As 位点的砷黄铁矿在 PASP 结构中 with -NH 反应形成稳定的配合物,不仅提高了砷黄铁矿的亲水性,而且阻碍了后续工艺中黄药的吸附。

TOF-SIMS 成像分析可以比较出浮选回路中矿物颗粒表面的物质分布差异,并通过多元曲线分辨率-交替最小二乘 (MCR-ALS) 和主成分分析 (PCA) 对浮选产品的 TOF-SIMS 图像数据集进行处理,以增强矿物识别。Lai 等^[86] 对铅精矿和铅尾矿中特定矿物表面的光谱进行分析,发现铅离子在闪锌矿、黄铁矿、方解石和石英表面的吸附是这些矿物在高碱性石灰体系中与方铅矿分离失败的重要原因,从而揭示铅锌硫化矿的选择性分选机理,将吸附剂从矿物表面解吸

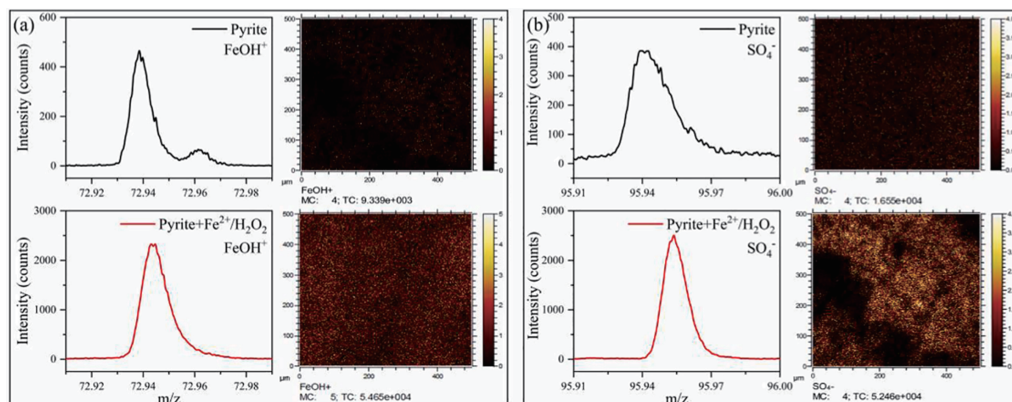


图 15 Fenton 试剂氧化改性前后黄铁矿表面与 EX 捕收剂相互作用的 TOF-SIMS 图像数据^[84]

Fig. 15 TOF-SIMS image data of interaction between pyrite surface and EX collector (before and after oxidation modification by Fenton reagent)^[84]

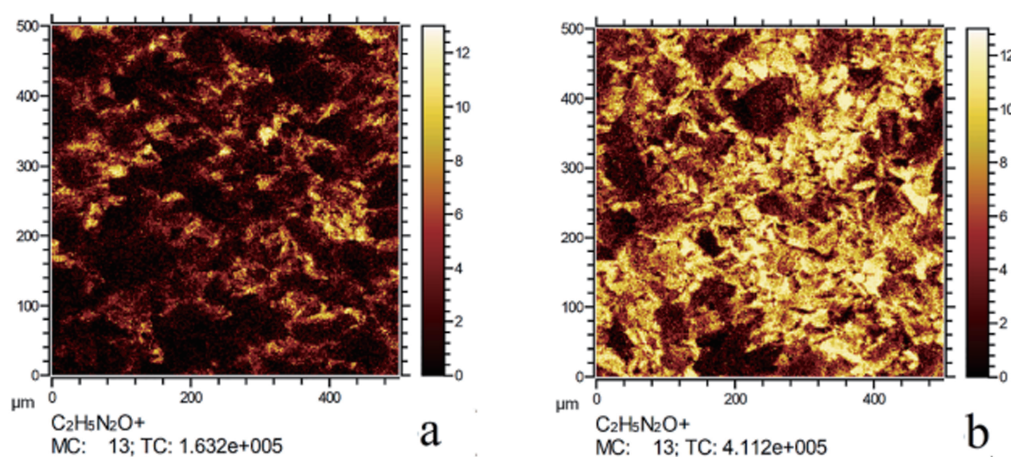


图 16 加入 PASP 前 (a) 后 (b) 砷黄铁矿表面阳离子碎片 $C_2H_5N_2O^+$ 图像^[85]

Fig. 16 Image of cationic fragments $C_2H_5N_2O^+$ on the surface of arsenopyrite (before (a) and after (b) adding PASP)^[85]

或阻止铅离子在矿物表面吸附是改善方铅矿选择性浮选的方向。

目前, TOF-SIMS 主要用于揭示药剂吸附或离子吸附后矿物界面离子或官能团的改变, 进而推测界面吸附机理。由于其高灵敏度且可与主成分分析结合起来使用, 使其非常适合在研究、硫化矿物、稀土矿物等浮选方面的应用, 但在这一领域进行的研究有限。作为综合方法的一部分, TOF-SIMS 表面化学分析将成为浮选过程不可或缺的一部分。针对浮选界面行为的基础研究, 除此之外还有气泡探针技术、石英晶耗散型微天平 (QCM-D) 等方法。

3 结论与展望

(1) 在浮选常用到的表面特征测试方法方面, Zeta 电位可用于描绘不同系统中的界面现象, 原子力显微镜和扫描电子显微镜等成像分析方法用于可视化浮选药剂与矿物间的相互作用。红外光谱和 X 射线光电子能谱、飞行时间二次离子质谱等表面分析技术广泛应用于表面组分的可视化。

(2) 浮选中一般是多种方法结合使用, 如使用

Zeta 电位、红外光谱及扫描电镜联合使用对矿物浮选进行电位、化学键、原子显微图进行全面的描述, 进行可视化分析, 最后对矿物形貌及药物作用后的矿物表面做出具体分析。除此之外, 一些新型的微观分析方法如扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 等越来越多地应用到矿物研究中。

(3) 在浮选中, 使用这些技术手段可用于探测矿物表面的具体活性位点和作用力, 也需要量化离子与矿物以及浮选药剂之间的相互作用。虽然这些方法在浮选中应用广泛, 仍然缺乏技术手段来检测实际浮选中矿物表面上的特定活性位点, 为了更好地观察到矿物与药剂的实际作用, 需要不断地实验从微观角度观察反应机理, 还要努力构建高精度的模型去还原更复杂的实际浮选过程中发生的反应。

参考文献:

- [1] FILIPPOV L O, SEVEROV V V, FILIPPOVA I V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 127: 62–69.
- [2] 赵春花. 原子力显微镜的基本原理及应用[J]. 化学教育 (中英文),

- 2019(4): 10–15.
- ZHAO C H. Basic principles and applications of atomic force microscopy[J]. Chemistry Education (Chinese and English), 2019(4): 10–15.
- [3] LI L, ZHANG C, YUAN Z, et al. AFM and DFT study of depression of hematite in oleate–starch–hematite flotation system[J]. Applied Surface Science, 2019(1): 749–758.
- [4] DONG L, WEI Q, QIN W, et al. Selective adsorption of sodium polyacrylate on calcite surface: Implications for flotation separation of apatite from calcite[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 241.
- [5] DONG L, JIAO F, QIN W, et al. Activation effect of lead ions on scheelite flotation: adsorption mechanism, AFM imaging and adsorption model[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 955–963.
- [6] JIN S, SHI Q, LI Q, et al. Effect of calcium ionic concentrations on the adsorption of carboxymethyl cellulose onto talc surface: Flotation, adsorption and AFM imaging study[J]. Powder Technology, 2018, 331: 155–161.
- [7] BAI T A, YANG F, WANG H, et al. Adhesion forces of shale oil droplet on mica surface with different roughness: An experimental investigation using atomic force microscopy[J]. Energies, 2022, 15(17): 6460.
- [8] 郭姚, 任嗣利. 原子力显微镜技术在矿物浮选中的应用现状[J]. 有色金属 (选矿部分), 2022(1): 73–79.
- GUO Y, REN S L. Application status of atomic force microscopy technology in mineral flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Part), 2022(1): 73–79.
- [9] LI H, LONG J, XU Z, et al. Novel polymer aids for low-grade oil sand ore processing[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2009(2): 168–176.
- [10] YANG J Y, QI S, SONG B, et al. The interaction force between scheelite and scheelite/fluorite/calcite measured using atomic force microscopy[J]. Journal of Chemistry, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/3163415>.
- [11] SUN X, LIU W, ZHUO Q, et al. Probing the interaction between coal particle and collector using atomic force microscope and density functional theory calculation[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2023, 660: 130916.
- [12] 廖立兵, 王丽娟, 尹京武, 等. 矿物材料现代测试技术[M]. 北京化学工业出版社, 2010: 259.
- LIAO L B, WANG L J, YIN J W, et al. Modern testing technology for mineral materials[M]. Beijing Chemical Industry Press, 2010: 259.
- [13] 李金华, 潘永信. 透射电子显微镜在地球科学研究中的应用[J]. 中国科学 (地球科学), 2015(9): 1359–1382.
- LI J H, PAN Y X. Application of transmission electron microscopy in earth science research[J]. Chinese Science (Earth Science), 2015(9): 1359–1382.
- [14] 叶美芳, 刘三, 解古巍, 等. 应用扫描电镜–X射线衍射–电子探针研究北山斑岩铜矿区绢英岩中白色云母的特征[J]. 岩矿测试, 2016(2): 166–177.
- YE M F, LIU S, XIE G W, et al. Study on the characteristics of white mica in sericite in Beishan porphyry copper deposit area using scanning electron microscopy X-ray diffraction electron probe[J]. Rock and Mineral Testing, 2016(2): 166–177.
- [15] 丁秀云, 马啸华, 王淑英, 等. 纳米级铁氧磁流体磁性粒子的制备工艺及其性能测试[J]. 信阳师范学院学报 (自然科学版), 2005(4): 452–453.
- DING X Y, MA X H, WANG S Y, et al. Preparation process and performance testing of nanoscale ferrite magnetic fluid magnetic particles[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2005(4): 452–453.
- [16] JIAN W, MAO J, LEHMANN B, et al. Lingbaoite, AgTe₃, a new silver telluride from the Xiaoqinling gold district, central China[J]. American Mineralogist, 2020(5): 745–755.
- [17] HE H, YANG Y, MA L, et al. Evidence for a two-stage particle attachment mechanism for phyllosilicate crystallization in geological processes[J]. American Mineralogist, 2021(6): 983–993.
- [18] GAO W G, CIOBANU, COOK N, et al. Nanoscale study of lamellar exsolutions in clinopyroxene from olivine gabbro: Recording crystallization sequences in iron-rich layered intrusions[J]. American Mineralogist, 2019(2): 244–261.
- [19] JOHNSON, MURAYAMA, KUSEL K, et al. Polycrystallinity of green rust minerals and their synthetic analogs: Implications for particle formation and reactivity in complex systems[J]. American Mineralogist, 2015(10): 2091–2105.
- [20] CIOBANU C L, COOK N J, SLATTERY A D, et al. Nanoscale intergrowths in the bastnäsit–synchysit series record transition toward thermodynamic equilibrium[J]. MRS Bulletin, 2022(3): 250–257.
- [21] 于洪, 王登红, 李文渊, 等. 透射电子显微镜在关键矿产成因机制研究中的应用进展[J]. 矿床地质, 2023(3): 565–578.
- YU H, WANG D H, LI W Y, et al. Progress in the application of transmission electron microscopy in the study of key mineral genesis mechanisms[J]. Mineral Geology, 2023(3): 565–578.
- [22] 陈莉, 徐军, 陈晶. 扫描电子显微镜显微分析技术在地球科学中的应用[J]. 中国科学 (地球科学), 2015(9): 1347–1358.
- CHEN L, XU J, CHEN J. Application of scanning electron microscopy microscopic analysis technology in earth science[J]. Chinese Science (Earth Science), 2015(9): 1347–1358.
- [23] YANG B, WANG D, WANG T, et al. Effect of Cu²⁺ and Fe³⁺ on the depression of molybdenite in flotation[J]. Minerals Engineering, 2019, 130: 101–109.
- [24] CHENG K, WU X, TANG H, et al. The flotation of fine hematite by selective flocculation using sodium polyacrylate[J]. Minerals Engineering, 2022, 176.
- [25] 温利刚, 贾木欣, 王清, 等. 基于扫描电子显微镜的自动矿物学新技术——BPMA 及其应用前景[J]. 有色金属 (选矿部分), 2021(2): 12–23.
- WEN L G, JIA M X, WANG Q, et al. A new automatic mineralogy technology based on scanning electron microscopy – BPMA and its application prospects[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(2): 12–23.
- [26] 曹玉璐, 曾宇轩, 张元元. 基于扫描电子显微镜的重矿物源分析方法对比[J]. 现代地质, 2023(2): 475–485.
- CAO Y L, ZENG Y K, ZHANG Y Y. Comparison of heavy mineral source analysis methods based on scanning electron microscopy[J]. Modern Geology, 2023(2): 475–485.
- [27] LIU M, CHEN D, HU B, et al. New insights into the activation mechanism of ammonium ions on the malachite sulfidization flotation[J]. Minerals Engineering, 2024: 205.
- [28] KAMBLE S, AGRAWAL S, CHERUMUKIL S, et al. Revisiting Zeta potential, the key feature of interfacial phenomena, with applications and recent advancements[J]. Chemistry Select, 2022, 7(1): 1–40.
- [29] FENG Q, WEN S, ZHAO W, et al. Effect of calcium ions on adsorption of sodium oleate onto cassiterite and quartz surfaces and implications for their flotation separation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 200: 300–306.
- [30] ZHAO Q, LIU W G, WEI D Z, et al. Effect of copper ions on the flotation separation of chalcopyrite and molybdenite using sodium

- sulfide as a depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 115: 44–52.
- [31] TIAN M, LIU R, GAO Z, et al. Activation mechanism of Fe(III) ions in cassiterite flotation with benzohydroxamic acid collector[J]. *Minerals Engineering*, 2018(1): 31–37.
- [32] SHI Q, FENG Q, ZHANG G, et al. Electrokinetic properties of smithsonite and its floatability with anionic collector[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2012, 410, 178–183.
- [33] JORDENS A, MARION C, KUZMINA O, et al. Surface chemistry considerations in the flotation of bastnaesite[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 66/67/68: 119–129.
- [34] JORDENS A, MARION C, KUZMINA O, et al. Physicochemical aspects of allanite flotation[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014(5): 476–486.
- [35] TIAN M, ZHANG C, HAN H, et al. Novel insights into adsorption mechanism of benzohydroxamic acid on lead (II) activated cassiterite surface: An integrated experimental and computational study[J]. *Minerals Engineering*, 2018(1): 327–338.
- [36] HAN H, HU Y, SUN W, et al. Novel catalysis mechanisms of benzohydroxamic acid adsorption by lead ions and changes in the-surface of scheelite particles[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 119: 11–22.
- [37] QUAST K K Q U. Literature review on the interaction of oleate with non-sulphide minerals using zeta potential[J]. *Minerals Engineering*, 2016(3): 10–20.
- [38] QUAST K. The use of zeta potential to investigate the interaction of oleate on hematite(Article)[J]. *Minerals Engineering*, 2016(1): 130–137.
- [39] KUBETZKA A, BODE M, PIETZSCH O. Spin-polarized scanning tunneling microscopy with antiferromagnetic probe tips[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(5): 057201.
- [40] TERNES M, LUTZ C P, HIRJIBEHDIN C F, et al. The force needed to move an atom on a surface[J]. *Science*, 2008(5866): 1066–1069.
- [41] 孙鑫, 黄凌云, 胡博, 等. 新型羟肟酸捕收剂的合成及其对孔雀石的捕收机理研究[J]. *矿产保护与利用*, 2022(1): 52–60.
- SUN X, HUANG L Y, HU B, et al. Synthesis of a novel hydroxamic acid collector and its mechanism for capturing malachite[J]. *Mineral Protection and Utilization*, 2022(1): 52–60.
- [42] LINH T, CUBA-CHIEM, HUYNH L, RALSTON J, et al. In situ particle film ATR-FTIR studies of CMC adsorption on talc: The effect of ionic strength and multivalent metal ions[J]. *Minerals Engineering*, 2008(12/13/14): 1013–1019.
- [43] 许鹏云, 李晶, 陈洲, 等. 红外光谱分析技术在浮选过程中的应用研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017(8): 2389–2396.
- XU P Y, LI J, CHEN Z, et al. Research progress on the application of infrared spectroscopy analysis technology in flotation process[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017(8): 2389–2396.
- [44] 饶金山, 何晓娟, 罗传胜, 等. 辛基羟肟酸浮选氟碳铈矿机制研究[J]. *中国稀土学报*, 2015(3): 370–377.
- RAO J S, HE X J, LUO C S, et al. Study on the mechanism of octylhydroxamic acid flotation of fluorocarbon cerium ore[J]. *Chinese Journal of Rare Earth Sciences*, 2015(3): 370–377.
- [45] YIN W, SUN H, HONG J, et al. Effect of Ca selective chelator BAPTA as depressant on flotation separation of magnesite from dolomite[J]. *Minerals Engineering*, 2019: 144.
- [46] YANG B, YIN W, ZHU Z. Differential adsorption of hydrolytic polymaleic anhydride as an eco-friendly depressant for the selective flotation of apatite from dolomite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021(256): 117803.
- [47] 周枫然, 韩桥, 张体强, 等. 傅里叶变换红外光谱技术的应用及进展[J]. *化学试剂*, 2021(8): 1001–1009.
- ZHOU F R, HAN Q, ZHANG T Q, et al. Application and progress of Fourier transform infrared spectroscopy technology[J]. *Chemical Reagents*, 2021(8): 1001–1009.
- [48] 叶军建, 张覃, 侯波, 等. 显微-反射傅里叶变换红外光谱研究油酸钠与胶磷矿吸附机理[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018(10): 3036–3040.
- YE J J, ZHANG Q, HOU B, et al. Study on the adsorption mechanism of sodium oleate and collophane by micro reflection Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018(10): 3036–3040.
- [49] CHENG Q, MEI G, XU W, et al. Flotation of quartz using imidazole ionic liquid collectors with different counterions[J]. *Minerals Engineering*, 2022: 180.
- [50] SAHOO H, RATH S S, DAS B, et al. Flotation of quartz using ionic liquid collectors with different functional groups and varying chain lengths[J]. *Minerals Engineering*, 2016: 107–112.
- [51] WANG X, LIU W, LIU W, et al. Understanding adsorption of amine surfactants on the solvated quartz (101) surface by a jointed Dreiding-ClayFF force field[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 566.
- [52] YANG K, KAS R, SMITH W A. In situ infrared spectroscopy reveals persistent alkalinity near electrode surfaces during CO₂ electroreduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019(40): 15891–15900.
- [53] MENG J, XU L, WANG D, et al. The activation mechanism of metal ions on spodumene flotation from the perspective of in situ ATR-FTIR and ToF-SIMS[J]. *Minerals Engineering*, 2022: 182.
- [54] GAO J, SUN W, LYU F. Understanding the activation mechanism of Ca²⁺ ion in sodium oleate flotation of spodumene: A new perspective[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021(244): 116742.
- [55] LUO L, WU H, XU L, et al. An in situ ATR-FTIR study of mixed collectors BHA/DDA adsorption in ilmenite-titanaugite flotation system[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2021(4): 689–697.
- [56] FREDRIKSSON A, LARSSON M L, HOLMGREN A. N-Heptyl xanthate adsorption on a ZnS layer synthesized on germanium: An in situ attenuated total reflection IR study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005(1): 1–6.
- [57] SE A F, HOLMGREN A, FORSLING W. Kinetics of collector adsorption on mineral surfaces[J]. *Minerals Engineering*, 2006(6/7/8): 784–789.
- [58] 李小军, 卢雪, 任宏江, 等. HmTiSin(m=1~2; n=2~8) 团簇结构、电子性质和红外光谱的密度泛函理论研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019(1): 65–72.
- LI X J, LU X, REN H J, et al. HmTiSin(m=1~2; density functional theory study on cluster structure, electronic properties, and infrared spectroscopy (n=2~8)[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019(1): 65–72.
- [59] WANHALA A K, DOUGHTY B, BRYANTSEV V S, et al. Adsorption mechanism of alkyl hydroxamic acid onto bastnaesite: Fundamental steps toward rational collector design for rare earth elements[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 210–219.
- [60] 张曦, 南瑞华, 坚佳莹, 等. 拉曼光谱技术及其应用进展[J]. *化学研究*, 2024(1): 1–15.
- ZHANG X, NAN R H, JIAN J Y, et al. Raman spectroscopy technology and its application progress[J]. *Chemical Research*, 2024(1): 1–15.

- [61] 杨丽萍, 薛绍秀. 拉曼光谱在磷矿加工过程中的应用[J]. 矿冶, 2013(2): 114–117.
YNG L P, XUE S X. Application of Raman spectroscopy in phosphate ore processing[J]. Mining and Metallurgy, 2013(2): 114–117.
- [62] ALVES J F, EDWARDS H G M, KORSAKOV A, et al. Revisiting the raman spectra of carbonate minerals[J]. Minerals, 2023, 13, (11).
- [63] 陈铄, 苏志华, 周永章, 等. 谱学分析在造山带硅质岩中的应用及其地质意义[J]. 光谱学与光谱分析, 2019(4): 1128–1135.
CHEN S, SU Z H, ZHOU Y Z, et al. Application and geological significance of spectroscopic analysis in siliceous rocks in orogenic belts[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019(4): 1128–1135.
- [64] 赵晓轩, 张聪, 刘晓瑜, 等. 显微激光拉曼光谱锆石定年方法及其应用[J]. 岩石矿物学杂志, 2024, 43(2): 450–468.
ZHAO X X, ZHANG C, LIU X Y, et al. Microscopic laser Raman spectroscopy zircon dating method and its application[J]. Journal of Rock Mineralogy, 2024, 43(2): 450–468.
- [65] GHOBEIRA R, TABAEI P S E, MORENT R, et al. Chemical characterization of plasma-activated polymeric surfaces via XPS analyses: A review[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 31.
- [66] BIESINGER M C, HART B R, POLACK R. Analysis of mineral surface chemistry in flotation separation using imaging XPS[J]. Minerals Engineering, 2007(2): 152–162.
- [67] MIELCZARSKI J A, CASES J M, ALNOT M, et al. XPS characterization of chalcopryrite, tetrahedrite, and tennantite surface products after different conditioning. 2. amyl Xanthate solution at pH 10[J]. Langmuir, 1996(10): 2531–2543.
- [68] KARTIO I J, BASILIO C I, YOON R H. An XPS study of sphalerite activation by copper[J]. Langmuir, 1998(18): 5274–5278.
- [69] PRESTIDGE C A, SKINNER W M, RALSTON J, et al. Copper(II) activation and cyanide deactivation of zinc sulphide under mildly alkaline conditions[J]. Applied Surface Science, 1997(3): 333–344.
- [70] A. BOULTON D F J R. Characterisation of sphalerite and pyrite flotation samples by XPS and ToF-SIMS[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003(1): 205–219.
- [71] YANG Z, GENG L, ZHOU H, et al. Improving the flotation separation of chalcopryrite from galena through high-temperature air oxidation pretreatment[J]. Minerals Engineering, 2022, 176.
- [72] ZHU H, YANG B, MARTIN R, et al. Flotation separation of galena from sphalerite using hyaluronic acid (HA) as an environmental-friendly sphalerite depressant[J]. Minerals Engineering, 2022, 187.
- [73] ZHAO X, MENG Q, ZHANG Y, et al. Surface adsorption investigation of dodecylbenzenesulfonate isopropanolamine a novel collector during flotation separation of ilmenite from titanite[J]. Minerals Engineering, 2022, 180.
- [74] QI J, LIU G, DONG Y. Probing the hydrophobic mechanism of N-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-N-octyl dithiocarbamate toward bastnaesite flotation by in situ AFM, FTIR and XPS[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2020, 572: 179–189.
- [75] 李展平. 飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 分析技术[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020(6): 1173–1190.
LI Z P. Time of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) analysis technology[J]. Mineral and Rock Geochemistry Bulletin, 2020(6): 1173–1190.
- [76] 王梦琴, 蔡克大, 李展平. 飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 在矿物包裹体研究中的应用[J]. 岩石矿物学杂志, 2023(3): 451–464.
WAN M Q, CAI K D, LI Z P. Application of time of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) in mineral inclusion research[J]. Journal of Rock Mineralogy, 2023(3): 451–464.
- [77] 袁航, 何廷树, 李慧, 等. Ca^{2+} 在粗粒辉钼矿表面吸附及对可浮性影响[J]. 有色金属工程, 2019(8): 59–65.
YUAN H, HE T, LI H, et al. Adsorption of Ca^{2+} on the surface of coarse-grained molybdenite and its effect on floatability[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019 (8): 59–65.
- [78] CHEHREH CHELGANI S, HART B. TOF-SIMS studies of surface chemistry of minerals subjected to flotation separation – A review[J]. Minerals Engineering, 2014(1): 1–11.
- [79] HART B, BIESINGER M, SMART R S C. Improved statistical methods applied to surface chemistry in minerals flotation[J]. Minerals Engineering, 2006(6/7/8): 790–798.
- [80] A A R G, A R S C S, A J L, et al. Diagnosis of the surface chemical influences on flotation performance: Copper sulfides and molybdenite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 106: 16–30.
- [81] LOTTER N O, BRADSHAW D J, BECKER M, et al. A discussion of the occurrence and undesirable flotation behaviour of orthopyroxene and talc in the processing of mafic deposits[J]. Minerals Engineering, 2008(12/13/14): 905–912.
- [82] JASINIENIAK M M J U, SMART R S C R. Surface chemical mechanisms of inadvertent recovery of chromite in UG2 ore flotation: Residual layer identification using statistical ToF-SIMS analysis[J]. International Journal of Mineral Processing, 2010(1/2): 72–82.
- [83] WEEDON D D W U, GRANO S, AKROYD T, et al. Effects of high Mg^{2+} concentration on KCl flotation: Part I – Laboratory research[J]. Minerals Engineering, 2007(7): 675–683.
- [84] DING Z, CHEN M, YUAN J, et al. Fenton oxidation modification mechanism of pyrite and its response to Cu-S flotation separation: Experiment, DFT, XPS and ToF-SIMS studies[J]. Applied Surface Science, 2024, 652.
- [85] DAI Z, ZHENG Y, PENG J, et al. Effect of polyaspartic acid as an environmental-friendly depressant on flotation separation of chalcopryrite from arsenopyrite[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 335.
- [86] LAI H, DENG J, LIU Q. Surface chemistry investigation of froth flotation products of lead-zinc sulfide ore using TOF-SIMS and multivariate analysis[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 254.

Research Progress on Surface Property Testing Methods for Mineral Flotation

WANG Jiali^{1,2,3}, WANG Jieliang^{1,2,3}, SHI Jingyang^{1,2,3}, WU Xu^{1,2,3}, CAO Zhao^{1,2,3}

1. School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. Inner Mongolia Key Laboratory of Mining Engineering, Baotou 014010, China;

3. Key Laboratory of Green Extraction and Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources (Inner Mongolia University of Science and Technology), Ministry of Education, Baotou 014010, China

Abstract: Flotation is a technology that separates and purifies materials in a three-phase flow of gas, liquid, and solid based on the differences in physical and chemical properties (mainly referring to wettability) of the material surface. It is widely used for mineral separation. Studying the basic flotation behavior, wettability, surface electrical properties, adsorption, and solution chemistry of minerals is a fundamental method for determining the interaction mechanism between flotation agents and mineral surfaces. However, for many complex flotation systems, various modern testing methods are required to characterize or prove these interaction mechanisms, and to reveal the essence of the interaction between flotation agents and mineral surfaces more clearly at the microscopic level. This article comprehensively analyzes the application and research status of imaging analysis techniques such as atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and surface composition analysis techniques such as Zeta potential, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), time of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) in flotation, providing reference for the better development of flotation interface testing in the future.

Keywords: flotation; test technology; imaging analysis; surface composition analysis

引用格式: 王佳丽, 王介良, 时景阳, 吴旭, 曹钊. 矿物浮选表面性质测试方法研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(1): 101-113.

WANG Jiali, WANG Jieliang, SHI Jingyang, WU Xu, CAO Zhao. Research progress on surface property testing methods for mineral flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(1): 101-113.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn