

بررسی ارتباط بین شناوری پیریت مس فعال شده

و گونه های سطحی: اثر پتانسیل اکسایش پالپ

S. He, D. Fornasiero *, W. Skinner

موسسه مطالعات ایان وارک، دانشگاه جنوب استرالیا، پردیس ماوسان، ماوسان لیک ، SA5095 ، استرالیا

دریافت شده ۶ آپریل ۲۰۰۵؛ پذیرفته شده ۲۷ جولای ۲۰۰۵

چکیده:

تأثیر پتانسیل اکسایش پالپ، یا همان Eh، بر روی شناوری پیریت فعال شده ی مس در پی اچ ۹.۰ در حضور زانتات مورد بررسی قرار گرفته است. مشخص شد که میزان بازیابی پیریت در حداکثر مقدار خود زمانی رخ می دهد که Eh در طول زمان آماده سازی شرایط تقریباً (SHE) ۳۵ mV باشد و در مقادیر بالاتر یا پایین تر Eh کاهش می یابد. از محلول ها و تکنیک های تحلیلی سطح (استخراج با EDTA، و طیف نگاری فتوالکترونی اشعه ی ایکس و فرابنفش - مرئی) استفاده گردید تا بتوان گرایش مشاهده شده در پیریت جهت بازیابی با مقادیر مختلف Eh را توضیح داد. افزایش بازیابی پیریت با افزایش مقدار Eh متناسب با افزایش جذب سطحی زانتات در سطح پیریتی می باشد و این در حالی است که کاهش میزان بازیابی در مقادیر بالای Eh در نتیجه ی افزایش نسبی اکسایش آهن در گونه هایی که اقسام هیدروفوبیک (آب گریز) را شامل می شوند، می باشد.

تمام حقوق برای Elsevier Ltd محفوظ است. © ۲۰۰۵

کلمات کلیدی: شناور سازی حبابی؛ فعال کننده های شناوری؛ اکسایش

۱. مقدمه

سولفید آهن، خصوصاً پیریت، غالباً مربوط به کانی های سولفید مس در سنگ های معدنی می باشند. در طول سایش و آماده سازی، ممکن است واکنش های سطحی مختلفی اتفاق بیفتد. بطور مثال فعال سازی پیریت ممکن است به عنوان نتایج انحلال گونه ی مس از سنگ معدن مس اتفاق بیفتد (Finkelstein, 1997; Chrysosoulis et al., 1992; Fuerstenau, 1982). این گونه ها از مس گونه ای آب گریز بر روی سطح پیریت با سولفید را تشکیل می دهند و در نتیجه شناوری پیریت را افزایش می دهند که متعاقباً درجه ی کلی مس را پایین می آورد.

پیریت در حضور زانتات تنها می تواند در شرایط پی اچ اسیدی تا طبیعی شناور شود در این حالت دیزانتوژن، یا همان محصول اکسایش زانتات، پایدار می باشد (Fornasiero, Ralston, 1992). همچنین ممکن است شناوری پیریت پس از

فعال شدن پیریت با گونه های مسی که یا عمداً افزوده یا بر اثر وجود کلی های مس موجود در سیستم حل شده اند اتفاق بیفتد. مطالعات بسیاری فعال سازی پیریت توسط مس (Weisener, Gerson, 2000a,b; Leppinen et al., 1995; Voigt et al., 1994; Wang et al., 1989; Girczys, Laskowski, 1985; Nicol, 1984; Bushell, 1962; Krauss, 1962) را مورد بررسی قرار داده اند. در شرایط پی اچ قلیایی Cu(II) بر روی سطح پیریت به عنوان هیدروکسید مس جذب می شود، با سولفید (S_2^{2-}) در سطح پیریت واکنش نشان می دهد و سپس به گونه ی Cu(I) از طریق اکسایش سولفید به (S_2^{1-}) یا پلی سولفید، (S_n^{2-}) کاهش می شود. در مقادیر بالای پی اچ و برای سطح پیریت بشدت اکسید شده، نرخ جذب سطحی مس اندک می باشد زیرا مس باید از داخل لایه ی سطحی هیدروکسید آهن نفوذ کند. فعال سازی مس از پیریت شامل تبادل آهن و مس نمی باشد این مورد نمونه ای از اسفالریت می باشد که در آن فلز روی جایگزین مس می گردد و در نتیجه تنها محدود به لایه سطوح بالایی پیریت می باشد. در غلظت بالای مس، هیدروکسید مس نیز در سطح مس موجود می باشد. زانتات با سولفید مس سطحی و همین طور هیدروکسید مس واکنش نشان می دهد و Cu(I) - xanthate را تشکیل می دهد و

• مولف مکاتبه کننده: Tel.: +61 8 8302 3677; fax: +61 8 83023683.

آدرس ایمیل: daniel.fornasiero@unisa.edu.au (D. Fornasiero).

Elsevier Ltd. All rights reserved. ۲۰۰۵ see front matter - \$/۶۸۷۵-۰۸۹۲

reserved.doi:10.1016/j.mineng.2005.07.016

دیزانتوژن سطح آب گریز پیریت را نازک می کند (Laajalehto et al., 1999; Voigt et al., 1994). شناوری پیریت زمانی که سطح آن با سولفات و اکسید/هیدروکسید آهن که اصلی ترین محصولات اکسایش سطحی در شرایط پی اچ قلیایی می باشند اکسیده می شود، کاهش می یابد (Fornasiero et al., 1992; Chander and Briceno, 1987; Buckley, Woods, 1987).

پتانسیل اکسایش پالپ (Eh) شکل گیری این گونه های سطحی مرتبط با شناوری پیریت، پلی سولفات، سولفور عناصر و زانتات و همین طور سولفات و اکسید / هیدروکسید آهن را کنترل می کند. برای مثال زانتات بر روی سطح پیریت از طریق واکنش های الکتروشیمیایی جذب می شود (Leppinen et al., 1995; Leja, 1982; Rao, 1971).

طیف نگاری فتوالکترونی اشعه ی ایکس و مادون قرمز، و ولتامتری چرخه ای برای مطالعه ی اثر Eh بر روی فعال سازی مس در پیریت و گونه های خصلی که بر روی سطح پیریت شکل می گیرند استفاده شده است (Laajalehto et al., 1999; Laajalehto et al., 1995; Richardson et al., 1996).

در این مطالعه، ما گستره ای از محلول ها و تکنیک های تحلیل سطحی (استخراج با EDTA، و طیف نگاری فتوالکترونی اشعه ی ایکس و فرابنفش - مرئی) را برای تعیین و بیان کیفیت گونه های تشکیل شده بر روی سطح پیریت در پی اچ ۹.۰ به عنوان تابعی از مقادیر Eh با هدف ایجاد ارتباط بین این گونه ها نتایج شناوری پیریت استفاده کرده ایم.

۲. بخش تجربی

۲.۱. آزمایش شناوری

همه ی مواد شیمیایی مورد استفاده از درجه ی تحلیلی بودند. کلکتور، زانتات ایزوپروپیل سدیم (SIPX) پیش تر با انحلال در استون و تبلور مجدد از اثر نفت با استفاده از روش تشریح شده توسط Montalti و سایرین (۱۹۹۱) خالص سازی شده بود. پتانسیل اکسایش، یا همان Eh، در محلول با استفاده از یک الکترود پلاتین محاسبه شد. پیریت از معدن هوانزالا در پرو بدست آمده بود. ترکیبات شیمیایی آن در جدول ۱ گزارش شده است. پیریت (100 g; 0.6-3.2 mm) با دوازده میله از فولاد نرم در آسیاب سایشی خطی گلایر (Galigher) همراه با آب آدلاید 0.15 dm^3 ، 1000 g/t از CuSO_4 و 750 g/t از NaOH جهت تولید خروجی قطعات d90 در آسیاب با اندازه ی ۴۵ میکرومتر در شرایط پی اچ ۹.۰ و Eh با مقدار (SHE) -250 mV خرد شده بود. پی اچ در مقدار ۹.۰ در طول زمان آماده سازی و شناوری با افزودن NaOH ثابت نگاه داشته شده بود. زمان آماده سازی برای پیریت، SIPX و حباب ساز (داوفروس ۲۵۰) به ترتیب به میزان ۵.۰، ۲.۰ و ۱.۰ دقیقه بود. آزمایش شناوری با استفاده از یک ماشین شناوری آگیتایر (Agitair) با یک

جدول ۱.

ترکیب کانی شناسی از نمونه ی پیریت

	Mn	Zn	Mg	Ca	Si	Pb	Cu	S	Fe	%
	<0.005	0.07	0.025	0.26	0.255	0.05	0.12	52.0	45.6	

حجم کلی از پالپ به میزان 1.5 dm^3 در نرخ جریان هوا به میزان 3.0 dm^3/min صورت پذیرفت. Eh در طول زمان مراحل آماده سازی با پاکسازی نیتروژن، هوا یا اکسیژن جهت رسیدن به میزان Eh مطلوب قبل از افزودن کلکتور کنترل شده بود.

۲.۲. محلول و تحلیل سطحی

اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) جهت استخراج محصولات اکسایش (اکسید، هیدروکسید و سولفات) از سطح پیریت مورد استفاده قرار گرفت (Rumball, Richmond, 1996; Kant et al., 1994). دو گرم از اولین اشباع شناوری با 0.1 dm^3 از یک محلول EDTA ۳٪ به مدت ده دقیقه مخلوط گشته و سپس توسط صافی جدا شده اند. محلول EDTA با گاز نیتروژن دارای کیفیت بالا قبل و در طول فرآیند استخراج برای جلوگیری / کاهش اکسایش بعدی کانی ها پاکسازی می شد. مقدار مس باقی مانده در محلول و محصولات اکسایش فلزی سطحی که توسط EDTA استخراج شده بود از طریق روش قیاسی همراه با طیف سنجی جرمی پلاسما توسط کمپنی Amdel Pty استرالیا اندازه گیری شد. میزان مس جذب شده بر روی سطح پیریت از میزان سولفات مس اضافه شده و مس باقی مانده در محلول محاسبه گردید.

طیف سنج A CARY 1E برای اندازه گیری غلظت SIPX باقیمانده در محلول پس از تماس با نمونه پیریت مورد استفاده قرار گرفت. ضریب جذب مولی زانتات $17500 \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ در طول موج ۳۰۱ نانو متر می باشد (Montalti et al., 1991).

طیف سنج فتو الکترونی اشعه ایکس (XPS)، بخش الکترونیک فیزیکی المر پرکین (PHI) ۵۱۰۰، با یک منبع اشعه ی ایکس $\text{MgK}\alpha$ که در ۳۰۰ وات کار می کرد برای اندازه گیری گونه های موجود بر روی سطح پیریت، درست قبل از شناوری، مورد استفاده قرار گرفت. انرژی عبوری 18eV برای کلیه ی نواحی طیفی عناصر بکار رفت. فشار در محفظه ی تحلیل گر 10^{-7} Pa بود. مقیاس انرژی با استفاده از تراز فرمی (Fermi) و در سطح $4f_{7/2}$ (BE=84.0 eV) برای طلا کالیبره شده بود. نمونه های گرفته شده دقیقاً قبل از افزودن حباب ساز با محلولی با پی اچ ۹.۰ جهت حذف ذرات کلئیدی معلق شستشوداده شدند و سپس بدون وقفه به عنوان محلول نمونه وارد طیف سنج XPS که پیشتر به حالت خلاء درآمده بود، شد.

۳. نتایج و تشریح مطالب

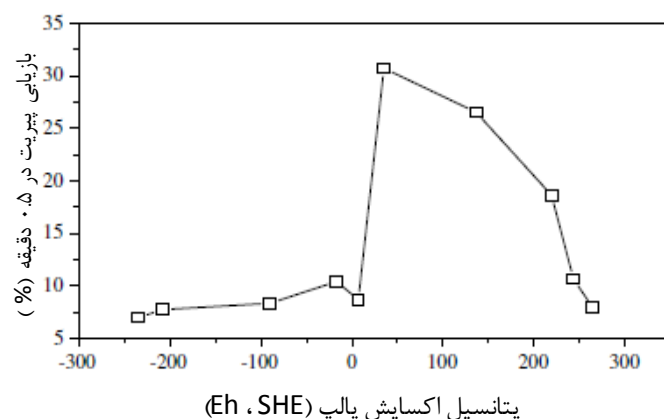
۳.۱. آزمایش های شناوری

شناوری پیریت در نبود سولفات مس حتی در حضور کلکتور، بسیار لندک بود (کمتر از ۱۰٪) و این غالباً به دلیل واماندگی حباب ها می باشد. حداکثر نرخ شناوری پیریت در پی اچ ۹.۰ در غلظت سولفات مس و SIPX به ترتیب 1000 و 120 g/t مشاهده شد. غلظت بالاتر سولفات مس باعث نرخ کمتری از شناوری پیریت به دلیل رسوب هیدروکسید مس بر روی سطح پیریت که توسط XPS نمایان شده بود می باشد (Boulton et al., 2003). نتایج شناوری

پیریت با مس فعال شده به عنوان تابعی از پتانسیل اکسایش پالپ در شکل ۱ نشان داده شده است. تنها ۰.۵ دقیقه بازیابی پیریت گزارش شده است به این خاطر که Eh بطور سریعی در طول شناوری با اضافه شدن هوا یا حتی نیتروژن (نرخ جریان گاز در میزان $3.0 \text{ dm}^3/\text{min}$ در طول شناوری ثابت نگاه داشته شده بود) افزایش یافت. بطور کلی، روند مشابهی از بازیابی شناوری با Eh برای زمان های شناوری طولانی تر مشاهده شد. بازیابی ۰.۵ دقیقه ای از شناوری به نظر تا $\pm 2\%$ تجدید پذیر بود. بازیابی پیریت در مقادیر منفی Eh ($< 7 \text{ mV}$) بسیار اندک بود (کمتر از ۱۰٪). اما بطور چشمگیری در مقادیر بالای 7 mV بهبود می یافت تا در 35 mV به میزان ۳۱٪ می رسید. اما، با ادامه ی افزایش مقادیر Eh، بازیابی پیریت در مقدار Eh به اندازه ی 265 mV به حد مینیمم ۸٪ افت پیدا می کرد.

(۰) با استفاده از یک الکترود کالکوپیریت مشاهده کرد که بازیابی شناوری پیریت در سه سنگ معدنی مس در مقدار Eh به اندازه ی $50 -$ تا 0 mV (SHE) حداکثر می باشد و در شرایط های اکسایشی و کاهشی بیشتر افت می کند (Leppinen et al., 1998). با استناد به این مولفین پتانسیل های اندازه گیری شده با الکترود کالکوپیریت به میزان 70 تا 90 mV کمتر از آنهایی که با الکترود پلاتین اندازه گیری شده اند می باشد. در نتیجه، مقدار Eh آنها برای حداکثر بودن شناوری پیریت متناظر با 20 تا 90 mV با الکترود پلاتین می باشد، که با مقدار 35 mV بدست آمده در مقاله ی حاضر با این نوع از الکترود سازگار می باشد. بعلاوه، اگر ما مرز شناوری پیریت مس فعال شده در 7 mV (SHE) بدست آمده در این تحقیق را با مقادیر Eh گزارش شده توسط (۰) برای مرز شناوری کانی های سولفیدی مختلف مقایسه کنیم، می توانیم نتیجه بگیریم که پیریت مس فعال شده در مقاله ی حاضر بیشتر مانند بورنیت در شناوری رفتار می کند (مرز شناوری در حدود mV (SHE) ۰).

مطالعات متعددی نشان داده اند که شناوری کانی های سولفیدی به آب گریزی سطح کانی وابسته است که این نیز در حقیقت به تعادل گونه های سطوح آب گریز (بطور مثال، کلکتور، پلی سولفید) و سطوح آب دوست (بطور مثال، اکسید/هیدروکسید فلز، سولفوکسی) وابسته می باشد (Boulton et al., 2003). نتایج بدست آمده سعی در ایجاد رابطه ی بین این گرایشات



شکل ۱. شناوری به عنوان تابعی از پتانسیل اکسایش پالپ (pH = 9.0; ((copper sulphate) = 1000 g/t; (SIPX) = 120 g/t

در شناوری پیریت با نوع و نسبت گونه های حاضر در سطح پیریت دارد.
۳.۲.۲. محلول و تحلیل سطحی

۳.۲.۲.۱. گونه های مس و آهن بر روی سطح پیریت

نتایج موجود در جدول ۲ نشان می دهند که میزان استخراج گونه های اکسایش یافته ی آهن توسط EDTA در پی اچ ۹.۰ از سطح پیریت بطور سازگاری با نتایج آزمایش های قبلی با تغییر مقدار Eh افزایش می یابد (Fornasiero et al., 1992) و محاسبات ترمو دینامیک نشان می دهد که هیدروکسید آهن گونه ای پایدار بر روی سطح پیریت در مقادیر مثبت Eh می باشد (Garrels, Christ, 1965). همچنین این مورد برای گونه های اکسایش یافته ی سطحی مس (مشخص شده توسط استخراج با EDTA) صدق می کند؛ بطور کلی، غلظت آنها بسیار کمتر از گونه های اکسایش یافته ی سطحی آهن یا میزان کلی مس جذب شده در سطح می باشد. این امر اشاره دارد که بیشتر مس جذب شده در سطح به شکلی می باشد که نمی توان آن را توسط EDTA استخراج نمود، به احتمال زیاد همان طور که در بسیاری از مطالعات پیشین مشاهده شده است بصورت سولفید مس می باشد (Weisener, Gerson, 2000a,b; Voigt et al., 1994). بعلاوه، به نظر می رسد که میزان کلی مس جذب شده در سطح پیریت مستقل از Eh باشد که با نتایج قبل سازگار است (Leppinen et al., 1995).

۳.۲.۲.۲. جذب سطحی زانتات

شکل ۲ نشان دهنده ی طیف جذبی فرابنفش – مرئی از SIPX در محلول با پی اچ ۹.۰ به عنوان تابعی از Eh و زمان تماس با پیریت می باشد. این طیف متشکل از دو نقطه ی اوج اصلی در 301 و 230 نانومتر می باشد که از ویژگی های زانتات است و همین طور نقطه ی اوج جزئی در حدود 350 نانومتر نشان دهنده ی پرزانتات، یا همان محصول تجزیه ی زانتات، که در چنین شرایطی شکل گرفته است می باشد (Montalti et al., 1991). این طیف نشان میدهد که میزان جذب کنندگی در نقطه ی اوج 301 نانومتر کاهش می یابد که با بررسی زمان مشخص می گردد که افزایش مقدار Eh باعث افزایش جذب سطحی زانتات بر روی پیریت شده و همین طور نرخ جذب سریع تری را به همراه داشته است. میزان SIPX جذب شده بر روی سطح پیریت در ابتدای شناوری در شکل ۳ به عنوان تابعی از Eh نشان داده شده است.

۳.۲.۲.۳. تحلیل سطحی XPS

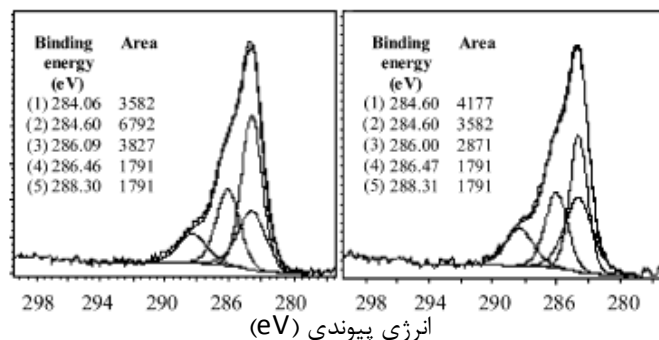
نسبت عناصر (C, O, S, Fe, Cu) بر روی سطح نمونه ی پیریت درست قبل از افزودن حباب ساز

Eh, mV (SHE)	گونه های مس (kg/t از پیریت)	
	جذب شده	استخراج شده توسط EDTA
-235		گونه های آهن استخراج شده توسط EDTA (kg/t از پیریت)
-60	0.36	2.9
40		4.2
130	0.33	0.37
265		7.2
	0.64	

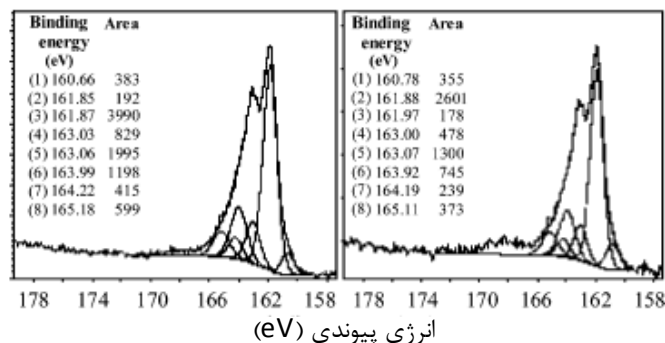
جدول ۲. گونه های آهن و مس موجود بر روی سطح پیریت در غلظت اولیه ی شناوری به عنوان تابعی از Eh (pH = 9.0; (copper sulphate) = 1000 g/ (t; (SIPX) = 120 g/

در مقدار Eh -60 و 130 mV (SHE) جمع آوری شده اند در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان میدهد که در سطح گونه های اکسایش یافته ی بیشتری (%O) در مقادیر مثبت Eh نسبت به مقادیر منفی Eh موجود می باشد این در حالی است که عکس این موضوع برای تناسب کربن، سولفور و گونه های مس صادق می باشد (%C) (کلی)، %S (کلی) و %Cu.

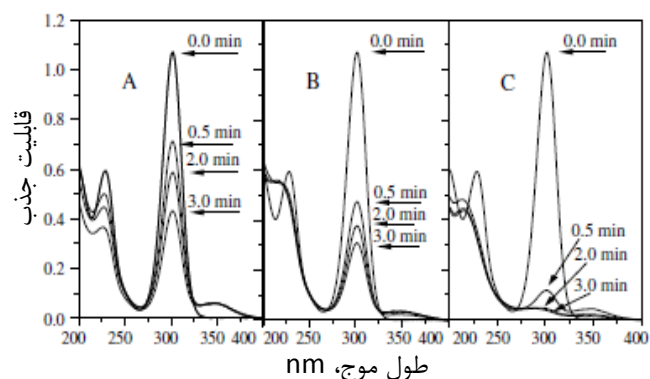
اطلاعات تفصیلی بیشتر در مورد انواع گونه های سطحی را می توان از طیف XPS با کانولوشن معکوس هر کدام از طیف ها به اجزای سازنده ی آن استخراج کرد. اجزای متعدد یافت شده در طیف C 1s XPS در شکل ۴ نشان داده شده اند. SIPX در طیف C 1s با نقطه ی اوج 288.30، 286.46، 284.60 eV شرکت می کند که به CH_3 و $C-(S)_2$ و $C-(CH_3)_2$ نسبت داده شده است و دو گروه انتهایی CH_3 به ترتیب با شدت نقطه های اوج 1:1:2 به عنوان ساختار شیمیایی SIPX بیان میشوند. دو نقطه ی اوج دیگر در 284.60، 286.09 eV به ترتیب به دلیل حضور غیر طبیعی گونه های هیدروکربن و $C-H$ و $C-C$ و گونه ی $C-O$ به ترتیب می باشد (Fairthorne et al., 1997). هیچ نقطه ی اوج مرتبط با گونه های کربنات در میزان 288.50 eV یافت نشد (Wagner, 1994). طیف Fe 2p (2/3) 711.20، 706.60 eV (نشان داده نشده است) تنها شامل دو نقطه ی اوج می باشد. مورد اول به دلیل اکسید/ هیدروکسید آهن



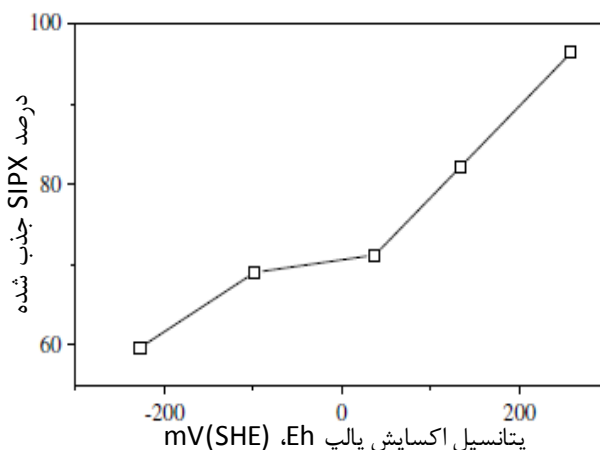
شکل ۴. طیف C 1s XPS از پیریت در مقادیر Eh از (چپ) -60mV و (راست) 130mV. انرژی پیوندی و مکان تمام نقطه های اوج استفاده شده برای تطبیق طیف XPS در شکل درج شده است (pH=9.0; (CuSO₄) = 1000 (g/t; (SIPX) = 120 g/t).



شکل ۵. طیف S 2p XPS از پیریت در مقادیر Eh از (چپ) -60mV و (راست) 130mV. انرژی پیوندی و مکان تمام نقطه های اوج استفاده شده برای تطبیق طیف XPS در شکل درج شده است (pH=9.0; (CuSO₄) = 1000 (g/t; (SIPX) = 120 g/t).



شکل ۶. طیف جذبی SIPX باقیمانده در محلول به عنوان تابعی از زمان تماس با پیریت و در مقادیر Eh برای (A) -230 mV, (B) 35 mV and (C) 260 mV (pH = 9.0; (SIPX) = 6.09 · 10⁻⁵ mol/dm³; (pyrite) = 72.89 g/dm³).



شکل ۷. نسبت زانتات جذب شده در سطح در ابتدای شناوری به عنوان تابعی از Eh (زمان تماس با پیریت = ۳ دقیقه؛ pH = 9.0; (SIPX) = 6.09 · 10⁻⁵ (mol/dm³; (pyrite) = 72.89 g/dm³).

جدول ۳

نسبت اتمی (% محاسبه شده توسط XPS از عناصر موجود بر روی سطح پیریت در مقادیر Eh مثبت و منفی (pH = 9.0; (copper sulphate) = 1000 g/t; (SIPX) = 120 g/t)

عناصر (%)	-۶۰ mV (SHE)	+۱۳۰ mV (SHE)
C (کلی)	۳۴.۵	۳۰.۲
C (زانتات)	۵.۶	۶.۷
C (هیدرو کربن)	۲۹.۸	۲۳.۵
C (کلی)	۳۸.۸	۴۸.۱
C (کلی)	۹.۷	۶.۵
S (گونه های سولفید)	۰.۵	۰.۵
S ₂ ²⁻ سطحی	۵.۸	۳.۵
S ₂ ²⁻ توده ای	۱.۲	۰.۶
پلی سولفات Sn ²⁺	۱.۷	۱.۰
عناصر سولفور	۰.۵	۰.۹
S (گونه های S-O)	۱۴.۴	۱۴.۵
Fe (کلی)	۲.۰	۱.۰
Fe (گونه های سولفیدی)	۱۲.۴	۱۳.۵
Fe (اکسید شده)	۱.۷	۰.۷
Cu (کلی) (به صورت Cu(I))		

و مورد آخر متعلق به آهن موجود در پیریت می باشد (Fairthorne et al., 1997).

هر جز موجود در طیف S 2p در شکل ۵ از دو نقطه ی اوج (دوتایی) مجزا در حدود 1.2eV و با شدت نقطه ی اوج انرژی پیوستگی پایین که دو برابر نقطه ی اوج انرژی پیوستگی بالا می باشد تشکیل شده است. چهار زوج در 160.7, 161.9, 163.0, 164.0eV نشانگر S_2^{2-} در پیریت، توده ی دی سولفور، زانتات جذب شده یا پلی سولفید، عناصر سولفور یا پلی سولفیدهای در جات بالاتر به ترتیب می باشد (Wagner, 1994). نقطه ی اوج وسیعی در نزدیکی 168eV نشان دهنده ی گونه های سولفوکسی (سولفات، تیوسولفات) می باشد و شدت بالاتری در مقادیر مثبت Eh دارد. دو مؤلفه ی موجود در طیف O 1s, XPS (نشان داده نشده است) نشانگر وجود اکسید، هیدروکسید و گونه های سولفوکسی می باشد (Jones et al., 1992). هیچ آب جذب شده ای در سطح پیریت یافت نشد (Wagner, 1994). تنها یک مؤلفه در 932.0eV در طیف Cu 2p (نشان داده نشده است) مشاهده شده است. این مؤلفه وابسته به مس موجود در حالت Cu (I) می باشد (Wagner, 1994). هیچ یا مقدار اندکی از گونه های Cu(II) همچون اکسید/هیدروکسید مس مشاهده شدند، که این با نتایج استخراج EDTA در جدول ۲ سازگار می باشد نتایج کانولوشن معکوس طیفی نشان داده شده در جدول ۳ مشخص می کند که در ابتدا میزان زانتات بیشتری در 130mV نسبت به -60mV جذب می شود که با نتایج طیف فرابنفش - مرئی در شکلهای ۲ و ۳ مطابقت دارد. دوم آنکه گونه های اکسایش یافته بیشتری (سولفوکسی و گونه های اکسید / هیدروکسید آهن) در مقادیر مثبت Eh در سطح پیریت یافت شدند که این نیز با نتایج استخراج EDTA در جدول ۲ سازگار می باشد. به نظر می رسد که این گونه های اکسایش یافته، گونه های سولفیدی (کاهش در تناسب S_2^{2-} ، S_n^{2-} و عناصر سولفوری)، گونه ی سولفید آهن (کاهش از ۲۰٪ به ۱۰٪) و گونه ی Cu(II) (کاهش از ۱۰٪ به ۰٫۷٪) را پوشش می دهند که این کمتر از میزان مشاهده شده در بررسی های XPS پیشین ما از اکسایش کالکوپیریت می باشد (Fairthorne et al., 1997).

این مطالعه تایید کرده است که فعال سازی مس در پیریت توسط پتانسیل اکسایش پالپ، یا همان Eh کنترل می شود و شامل جذب سطحی گونه های Cu(II) بر روی سطح پیریت و کاهش آن Cu(I)S می باشد. زانتات جذب بالایی در مس دارد و جذب سطحی آن بر روی پیریت با تغییر در مقادیر Eh افزایش می یابد. هر دو گونه ی Cu(I)S و Cu(I)-xanthate آب گریز می باشند و در نتیجه دلیل افزایش شناوری پیریت در شرایط نزدیک به Eh خنثی هستند. با افزایش Eh، اکسید های پیریت به طور مشهودی بر روی سطح شان اکسید/ هیدروکسید آهن را شکل می دهند این امر همراه با مقادیر اندک گونه های سولفوکسی می باشد. از آنجا که این گونه ها آب دوست هستند شناوری پیریت در مقادیر Eh بیشتر از 50mV کاهش می یابد. ما اشاره کردیم که بازیابی پیریت به طور مشخصی با تغییر Eh خصوصاً در نواحی Eh خنثی افزایش می یابد، و این مورد به نظر نمی رسد که با آب گریزی سطحی به صورت خطی افزایش یابد (تجمع گونه های آب گریز). به نظر می رسد که شناوری کانی ها تنها در بالاتر از یک آستانه ی معین از سطح آب گریزی اتفاق بیفتد این موضوع با نتایج گزارش شده در مطالعه ای درباره ی مقایسه ی بین

شناوری کانی ها و زاویه ی تماس سازگار می باشد (Prestidge, Ralston, 1996).

۴. نتیجه گیری

نتایج بدست آمده در این تحقیق نشان می دهد که پتانسیل اکسایش پالپ، Eh، یکی از اصلی ترین عوامل کنترل شناوری پیریت مس فعال شده می باشد زیرا بر جذب سطحی کلکتور و همچنین شکل گیری محصولات اکسایش سطحی تاثیر می گذارد. در شرایط استفاده شده در این تحقیق حداکثر بازیابی پیریت مس فعال در میزان (SHE) 35 mV بدست آمده است. بازیابی پایین تر پیریت در مقادیر Eh پایین تر از 7mV به دلیل SIPX کمتر جذب شده بر روی پیریت می باشد. این درحالی است که مقادیر بالاتر Eh از 50mV که باعث کاهش بازیابی پیریت می گردد به دلیل حضور بیشتر گونه های اکسایش یافته ی آهن در سطح پیریت می باشد. در نتیجه، بازیابی کلی پیریت وجود نسبت متفاوت گونه های آب گریز و آب دوست روی سطح پیریت را منعکس می کند.

قدردانی

حمایت مالی این کار از جانب دانشگاه استرالیای جنوبی، انجمن تحقیقات منابع معدنی استرالیا، و شورای تحقیقات استرالیا که از طریق طرح مراکز ویژه ی تحقیقات صورت پذیرفته است درخور قدردانی و سپاسگزاری می باشد.

منابع:

- Boulton, A., Fornasiero, D., Ralston, J., 2003. Characterisation of sphalerite and pyrite flotation samples by XPS and ToF-SIMS. *Int J. Miner. Process.* 70, 205–219
- Buckley, A.N., Woods, R., 1987. The surface oxidation of pyrite. *Appl. Surf. Sci.* 27, 437–452
- Bushell, C.H.G., Krauss, C.J., 1962. Copper activation of pyrite. *Bull. Can. Inst. Miner. Metall.* 55, 314–318
- Chander, S., Briceno, A., 1987. Kinetics of pyrite oxidation. *Miner. Metall. Process.* 4, 171–176
- Chrysoulis, S.L., Stowe, K.G., Reich, F., 1992. Characterisation of composition of mineral surfaces by laser-probe microanalysis. *Trans. Inst. Miner. Metall.* 101, 1–6
- Fairthorne, G., Fornasiero, D., Ralston, J., 1997. Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite. *Int. J. Miner. Process.* 49, 31–48
- Finkelstein, N.P., 1997. The activation of sulphide minerals for flotation: a review. *Int. J. Miner. Process.* 52, 81–120
- Fornasiero, D., Ralston, J., 1992. Iron hydroxide complexes and their influence on the interaction between ethyl xanthate and pyrite. *J. Colloid Interface Sci.* 151, 225–235
- Fornasiero, D., Eijt, V., Ralston, J., 1992. An electrokinetic study of pyrite oxidation. *Colloid Surf.* 62, 63–73
- Fuerstenau, D.W., 1982. Principles of Flotation. Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, pp. 183–199
- Garrels, R.M., Christ, C.L., 1965. Solutions, Minerals, and Equilibria. Harper and Row, New York, Evanston & London, John Weatherhill Inc., Tokyo. pp. 228–241
- Girczys, J., La skowski, J., 1985. Selectivity in sphalerite-marcasite flotation during processing of Pb–Zn–Fe sulphide ores under alkaline conditions with copper sulphate. *Proc. of the XV Int. Miner. Process. Congress*, vol. 2. GEDIM, St-Etienne, pp. 167–179.

Rao, S.R., 1971. Xanthates and Related Compounds. Marcel Dekker Inc., New York, p. 497

Richardson, P.E., Walker, G.W., 1985. The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite and pyrite in electrochemical flotation cell. In: Proc. of the XV Int. Miner. Process. Congress, vol. 2. pp. 198-210.

Richardson, P.E., Chen, Z., Tao, D.P., Yoon, R.-H., 1996. Electrochemical control of pyrite activation by copper. In: Proc. of the IV Int. Symp. on Electrochem. in Miner. and Metal Processing, vol. 96-6. pp. 179-187

Rumball, J.A., Richmond, G.D., 1996. Measurement of oxidation in a base metal flotation circuit by selective leaching with EDTA. Int. J. Miner. Process. 48, 1-20

Voigt, S., Szargan, R., Suoninen, E., 1994. Interaction of copper (II) ions with pyrite and its influence on ethyl xanthate adsorption. Surf. Interface Anal. 21, 526-536

Wagner, C.D., 1994. Photoelectron and Auger energies and the Auger parameters: a data set. In: Briggs, D., Seah, M.P. (Eds.), Practical Surface Analysis, vol. 1. John Wiley, Chichester, England, pp. 595-634

Wang, X.H., Forssberg, E., Bolin, N.J., 1989. Adsorption of Cu(II) by pyrite in acidic to neutral pH media. Scand. J. Metall. 18, 262-270

Weisener, C., Gerson, A., 2000a. An investigation of the Cu(II) adsorption mechanism on pyrite by ARXPS and SIMS. Miner. Eng. 13 (13), 1329-1340

Weisener, C., Gerson, A., 2000b. Adsorption mechanism on pyrite: an XAFS and XPS study. Surf. Interface Anal. 30, 454-458

Jones, C.F., Lecount, S., Smart, R.St.C., White, T.J., 1992. Compositional and structural alteration of pyrrhotite surfaces in solution. XPS and XRD studies. Appl. Surf. Sci. 55 (1), 65-85

Kant, C., Rao, S.R., Finch, J.A., 1994. Distribution of surface metal ions among the products of chalcopyrite flotation. Miner. Eng. 17 (7), 905-916

K., Leppinen, J., Kartio, I., Laiho, T., 1999. XPS and FTIR study of the influence of electrode potential on activation of pyrite by copper or lead. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 154, 193-199

Leja, J., 1982. Surface Chemistry of Froth Flotation. Plenum Press, New York, p. 747

Leppinen, J., Laajalehto, K., Kartio, I., Suoninen, E., 1995. FTIR and XPS studies of surface chemistry of pyrite in flotation. Proc. of the XIX Int. Miner. Process. Congress, vol. 3. SME, USA, pp. 35-38

Leppinen, J., Hintikka, V., Kalapulas, R., 1998. Effect of electrochemical control on selective flotation of copper and zinc from complex ores. Miner. Eng. 11, 39-51

Montalti, M., Fornasiero, D., Ralston, J., 1991. Ultraviolet-visible spectroscopic study of the kinetics of adsorption of ethyl xanthate on pyrite. J. Colloid Interface Sci. 143, 440-450

Nicol, M.J., 1984. An electrochemical study of the interaction of copper (II) ions with sulphide minerals. In: Richardson, P.E., Srinivasan, S., Woods, R. (Eds.), Electrochemistry in Mineral and Metal Processing. The Electrochemistry Society, Pennington, pp. 152-168.

Prestidge, C.A., Ralston, J., 1996. Contact angle studies of particulate sulphide minerals. Miner. Eng. 9 (1), 85-102