

**ЕНЕРГІЯ МІЖФАЗНИХ РЕАКЦІЙ  
В ПРОЦЕСАХ МЕХАНІЧНОЇ СЕПАРАЦІЇ ГЕМАТИТУ  
І НАНОЧАСТИНОК КВАРЦУ**

**Р. М. Балабай<sup>1</sup>, Д. Ю. Грицуля<sup>1</sup>, П. І. Панкратов<sup>2</sup>,  
П. В. Мерзликін<sup>3</sup>, О. Ю. Тарасова<sup>3</sup>, О. М. Чернікова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Кафедра фізики та методики її навчання Криворізького педагогічного інституту ДВНЗ  
«Криворізький Національний Університет», м. Кривий Ріг,*

<sup>2</sup>*ДВНЗ «Криворізький Національний Університет», м. Кривий Ріг,*

<sup>3</sup>*Кафедра інформатики та прикладної математики  
Криворізького педагогічного інституту*

*ДВНЗ «Криворізький Національний Університет»,  
м. Кривий Ріг*

Надійшла до редакції 06.08.2015

Аналізується процес флотації залізної руди басейну Кривий Ріг. Обчислено електронну структуру поверхонь гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  і  $\alpha$ -кварцу в поєднанні з молекулами води за допомогою методів ab initio та інтерпретовано дані експериментальних досліджень. Отримано зміни атомних рівнів в електронній структурі, які пов'язані з гетерогенними реакціями на поверхні.

**Ключові слова:** флотація, гематит,  $\alpha$ -кварц, ab initio.

**ЭНЕРГИЯ МЕЖФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ  
В ПРОЦЕССАХ МЕХАНИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ ГЕМАТИТА  
И НАНОЧАСТИЦ КВАРЦА**

**Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. И. Панкратов,  
П. В. Мерзликин, Е. Ю. Тарасова, Е. Н. Черникова**

Анализируется процесс флотации железной руды бассейна Кривой Рог. Рассчитана электронная структура поверхностей гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ -кварца в сочетании с молекулами воды с помощью методов ab initio и интерпретированы данные экспериментальных исследований. Получены изменения атомных уровней в электронной структуре, связанные с гетерогенными реакциями на поверхности.

**Ключевые слова:** флотация, гематит,  $\alpha$ -кварц, ab initio.

**THE ENERGY OF INTERFACIAL REACTIONS  
DURING MECHANICAL SEPARATION OF HEMATITE  
AND SILICA NANOPARTICLES**

**R. M. Balabai, D. Yu. Hrytsulya, P. I. Pankratov,  
P. V. Merzlikin, O. Yu. Tarasova, H. M. Chernikova**

The paper analyses the flotation process of Kryvyi Rih basin iron ore. The electronic structure of hematite surfaces  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha$ -quartz combined with water molecules has been calculated by the ab initio methods and results of experimental studies have been interpreted. The atomic level changes in electronic structure associated with heterogeneous reactions on the surface.

**Keywords:** flotation, hematite,  $\alpha$ -quartz, ab initio.

**ВСТУП І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ**

Флотаційні технології — це нанотехнології фізичних і хімічних процесів, що відбуваються на межі розділу рідких, твердих і газоподібних фаз на відстанях порядку десятків ангстрем [1]. Флотація визначається не

тільки механічним прикріпленням твердих частинок до поверхні розділу газ-рідина, але і процесом адсорбції і гетерогенними хімічними реакціями.

В цій статті аналізується процес флотації залізної руди басейну Кривий Ріг: суміш

гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  і  $\alpha$ -кварц  $\text{SiO}_2$  занурюють у воду з додатковими органічними реагентами. Ми вивчили електронну структуру поверхонь гематиту і  $\alpha$ -кварцу в поєднанні з молекулами води за допомогою методів *ab initio* та інтерпретували експериментальні дані [1], а також отримали зміни атомних рівнів в електронній структурі, які пов'язали з етерогенними реакціями на поверхні.

Залізо, атомне ядро якого містить 26 електронів, відноситься до так званих перехідних металів. Їх особливість полягає в тому, що в міжатомних взаємодіях беруть участь електрони не лише з зовнішньої оболонки. Через те залізо утворює комбінації бівалентних та тривалентних оксидних сполук. Добре відомі чотири поліморфні форми сполуки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  та  $\epsilon$ . Найбільш поширеною є  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит).

Властивості  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  суттєво змінюються при переході до нанорозмірних масштабів. Наприклад, експериментально було виявлено [2], що сферичні наночастинки гематиту розміром менше 8 нм проявляють суперпарамагнітні властивості. Але ці розміри залежать також від способу синтезу частинок. Існують способи одержання таких наночастинок контрольованих розмірів [3]. Крім того, було показано, що наночастинки мають кращі каталітичні властивості, ніж кристал [4].

Експериментальні дослідження електронних властивостей  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  методами скануючої тунельної й фотоелектронної спектроскопії [5] показали, що в наночастинках залізо знаходиться переважно в стані  $\text{Fe}^{3+}$ , тобто найбільш окисленому стані. Ширина забороненої зони наночастинок для  $\alpha$ -фази співпадала зі значенням для макроскопічного матеріалу, тоді як для  $\gamma$ -фази спостерігалось звуження забороненої зони у порівнянні з кристалом. Причому ширина забороненої зони не залежала від розмірів наночастинок для наночастинок менше 8 нм. Автори пояснюють це відмінностями поверхонь кристалу та наночастинок та дефектами всередині наночастинок.

Взаємодія наночастинок з водою — ще одне питання, що викликає не лише технологічний, а й екологічний інтерес (очищення питної води від домішок). В роботі [6] досліджувалася флотаційне відділення

наночастинок  $\text{SiO}_2$  від води за допомогою поверхнево-активного цетилтриметіламонійброміду (СТАВ,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ). У такий спосіб можна виділити близько 96 % наночастинок  $\text{SiO}_2$ , наявних у воді. Аналізуючи результати, автори припускають, що для наночастинок різного розміру переважають різні фізичні механізми.

Найбільш повне трактування всіх цих процесів вимагає аналізу повної енергії систем і розподілу електронної густини на межі. Подивитися на межу розділу тверде тіло-рідина-газ в атомному масштабі можливо за допомогою квантово-хімічних розрахунків із перших принципів (теорії функціонала електронної густини).

### МОДЕЛІ ТА МЕТОДИ ОБЧИСЛЕННЯ

Основні стани електронно-ядерних систем були розраховані за допомогою розв'язання самоузгоджених рівнянь Кона-Шема. Слідуючи Кону і Шему [7, 8], електронна густина записувалася в термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (1)$$

Точка на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна-Оппенгеймера визначалася мінімумом по відношенню до хвильових функцій енергетичного функціоналу:

$$\begin{aligned} E[\{\psi_i\}, \{R_j\}, \{\alpha_v\}] = \\ = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(\vec{r}) + \\ + U[\{n(\vec{r})\}, \{R_j\}, \{\alpha_v\}], \end{aligned} \quad (2)$$

де  $\{R_j\}$  — координати атомних ядер;  $\{\alpha_v\}$  — деякі зовнішні впливи на систему.

В загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2) по відношенню до одночастинкових орбіталей  $\psi_i(\vec{r})$  при накладених додаткових умовах ортонормування на  $\psi_i(\vec{r})$  приводить до самоузгоджених одночастинкових рівнянь Кона-Шема:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(\vec{r})} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (3)$$

Повна енергія на елементарну комірку має вигляд:

$$\begin{aligned}
 E_{tot} / \Omega = & \sum_{k,G,i} \left| \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \right|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 + \\
 & + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_G \frac{\left| \rho(\vec{G}) \right|^2}{G^2} + \sum_G \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \\
 & + \sum_{G,\tau} S_\tau(\vec{G}) V_\tau^L(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \\
 & + \sum_{k,G,\vec{G}',i,l,\tau} S_\tau(\vec{G} - \vec{G}') \Delta V_{l,\tau}^{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \times \\
 & \times \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \Psi_i^*(\vec{k} + \vec{G}') + \\
 & + \left\{ \sum_\tau \alpha_\tau \right\} \left[ \Omega^{-1} \sum_\tau Z_\tau \right] + \Omega^{-1} \gamma_{Ewald}, \quad (4)
 \end{aligned}$$

де  $\vec{k}$  — це значення з першої зони Бріллюєна,  $\vec{G}$  — вектор оберненої решітки,  $\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})$  — одночастинкова хвильова функція електрона, і позначає зайняті стани для конкретного  $\vec{k}$ ,  $\rho(\vec{G})$  — коефіцієнт розкладу густини валентних електронів,  $\sum$  означає сумування, що не включає доданок для  $\vec{G} = 0$ ,  $\tau$  — число атомів в елементарній комірці,  $S_\tau(\vec{G})$  є структурним фактором,  $V_\tau^L$  є локальним ( $l$ -незалежним) сферично симетричним псевдопотенціалом,  $l$  позначає орбітальне квантове число,  $\Delta V_{l,\tau}^{NL}$  — нелокальна ( $l$ -залежна) добавка  $V_\tau^L$ ,  $Z_\tau$  — заряд іона,  $\gamma_{Ewald}$  — це енергія Маделунга точкових іонів у однорідному негативному тлі.

Коефіцієнти перетворення Фур'є густини електронного заряду розраховуються за формулою:

$$\rho(\vec{G}) = \sum_i \sum_{\vec{G},\alpha} \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \Psi_i^*(\vec{k} + \alpha\vec{G}), \quad (5)$$

де  $\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})$  — коефіцієнти розкладу одночастинкової хвильової функції електронів за

плоскими хвилями, одержуються із зонно-структурних розрахунків,  $\alpha$  — оператор симетричних перетворень з точкової групи симетрії елементарної комірки.

Слід звернути увагу на той факт, що  $\Gamma$ -точка для розрахунків суперрешітки має значення точки Балдересчі середнього значення, яка представляє всі вектори в зоні Бріллюєна.

Оскільки алгоритм розрахунку передбачає трансляційну симетрію в досліджуваній атомній системі, спочатку була створена суперрешітка орторомбічного типу. Об'єкт дослідження визначав параметри суперрешітки та атомного базису. Для моделювання структури кластера, параметри решітки вздовж осей  $Z$ ,  $X$ ,  $Y$  були обрані таким чином, щоб почергово розташовані кластери не впливали один на одного.

Для дослідження зміни електронного потенціалу на межі розділу гематиту і кварцу у воді, були створені кілька груп наноструктур для порівняльного аналізу, кожна з яких містить від 12 до 33 атомів.

Серед оксидів заліза корундоподібний  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит) є найбільш термодинамічно стабільною формою оксиду заліза в умовах навколишнього середовища і через те вона також є найбільш поширеною формою кристалічного оксиду заліза [9]. Вона активно досліджувалась за допомогою атомістичних методів моделювання та експериментально [10–13]. Гематит містить залізо і кисень, розташовані в дитригонально-скаленоедричній структурі з просторовою групою  $R\bar{3}c$  та параметрами решітки  $a = b = 5,0356 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,7489 \text{ \AA}$  [10]. Гексагональна елементарна комірка містить шість блоків  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , розміщених уздовж [0001] у порядку  $\text{O}_3$ - $\text{Fe}$ - $\text{Fe}$ - $\text{O}_3$ . Відстань  $\text{Fe}$ - $\text{Fe}$  в межах шарів коротша, ніж відстань  $\text{Fe}$ - $\text{Fe}$  між шарами. Наші розрахунки проводились при накладених на кластер обмеженнях ромбоедричної симетрії. Кластер, що містить 12 катіонів  $\text{Fe}$  і 18 аніонів  $\text{O}$ , показаний на рис. 1.

Кристалічна структура  $\alpha$ -кварцу є гексагональною з трьома атомами кремнію в елементарній комірці, що має параметри  $a = b = 4,91 \text{ \AA}$  і  $c = 5,40 \text{ \AA}$ . Кластер, що містить 3 катіони  $\text{Si}$  та 10 аніонів  $\text{O}$  (або 9 аніонів  $\text{O}$ ), показана на рис. 1.

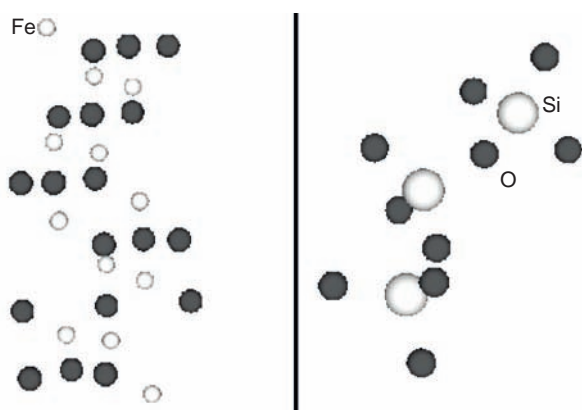


Рис. 1. Кластери  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит) (ліворуч),  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -кварц) (праворуч). Сірі сфери відповідають атомам O; білі сфери відображають атоми Fe або Si

При розрахунку бралися до уваги вісім валентних електронів кожного атома  $\text{Fe}(3d^74s^1)$ , чотири валентних електрони для кожного атома  $\text{Si}(3s^23p^2)$  і шість валентних електронів кожного атома  $\text{O}(2s^22p^4)$ .

Як прокоментовано вище, флотація визначається процесами адсорбції і гетерогенними хімічними реакціями на поверхні розділу газ-рідина-тверді частинки [1]. Моделювання процесів гідратації було реалізовано відповідним розташуванням атомів молекули води поблизу атомів твердих наночастинок.

Атомні базиси, створені для всіх об'єктів розрахунку, мають однакову симетрію, яка включала тільки два перетворення в точковій групі — тотожні й інверсні перетворення. Атомний базис комірки не оптимізувався.

## РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На практиці збагачення твердої мінеральної сировини (в аналізі умов для фіксації бульбашок газу в рідині) найбільш важливою є інформація про енергію поверхні розділу рідина-тверде тіло-газ.

Ми досліджували системи наночастинок ненасиченого заліза (або кремнію чи кисню) в поєднанні з молекулою води. Ці атоми неповністю зв'язані, отже, молекула води може зв'язуватися з ними. Вода може дисоціювати або ні, ми вважали, що молекула води не дисоціювала. Очевидно, існує широкий діапазон можливих поверхневих структур, що зумовлений випадковим розташуванням молекули води поруч з ненасиченими атомами кластера гематиту (або  $\alpha$ -кварцу), атомами кисню

або атомами водню. Розрахунок проводився за допомогою авторського програмного коду [14], що дає повну енергію змодельованих атомних систем, просторовий розподіл густини валентних електронів і перетинання цих просторових розподілів були визначені для  $\Gamma$ -точки зони Бріллюєна в 3D суперрешітці.

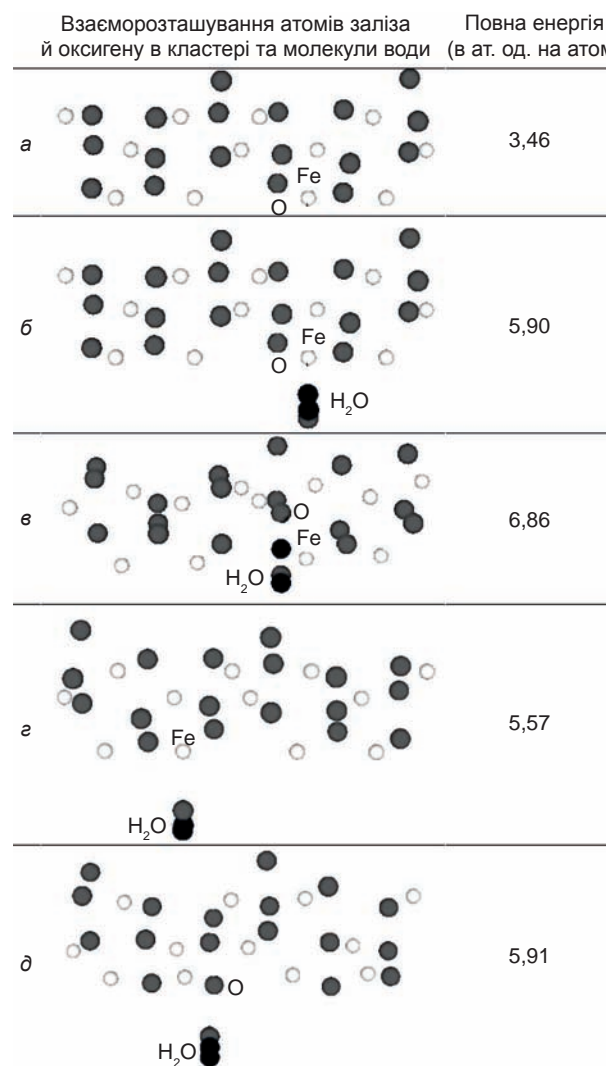


Рис. 2. Зміни повної енергії систем вода-тверде тіло (нанокластер  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ): *a* — ізольований кластер (ненасичені атоми заліза та кисню); *б* — молекула води орієнтована атомами H поблизу атома Fe із наночастинок гематиту; *в* — молекула води орієнтована атомами H поблизу атома O із наночастинок гематиту; *г* — молекула води орієнтована атомами O поблизу атома Fe із наночастинок гематиту; *д* — молекула води орієнтована атомами O поблизу атома O із наночастинок гематиту

На рис. 2, 4 ми наводимо значення повної енергії вищезгаданих атомних структур.

Крім того, щоб забезпечити оцінку змін в електронних властивостях атомних систем,

додатково розраховувалася ізолювана молекула води. Просторові розподіли густини валентних електронів в молекулі води показані на рис. 3.

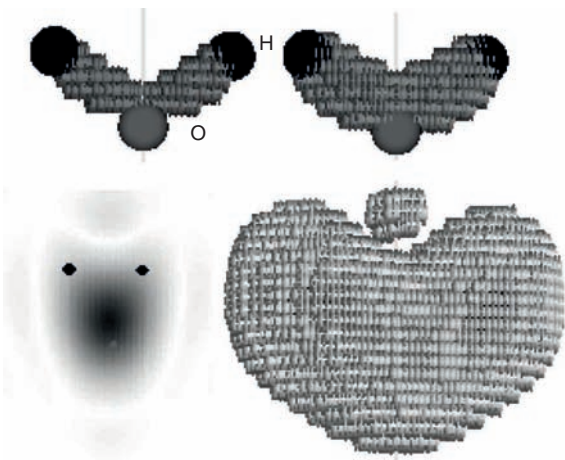


Рис. 3. Просторові розподіли густини валентних електронів в молекулі води: (зліва направо, згори вниз) в інтервалі 1,0–0,9 від максимального значення, в інтервалі 0,9–0,8, переріз просторових розподілів густини валентних електронів, просторовий розподіл в інтервалі 0,2–0,1

Повні енергії були розраховані в несамоузгодженій версії, однак порівняльний аналіз дозволяє встановити значну різницю в енергіях наночастинок гематиту і  $\alpha$ -кварцу в порівнянні з кристалами. Це значення не змінюється після наближення до частинок молекули води. У той час, як значення енергій ґраток, наведені в [15] дуже близькі (енергія ґратки для гематиту, термохімічний цикл — 14774 кДж моль<sup>-1</sup>, одержано в розрахунках — 14309 кДж моль<sup>-1</sup>; енергія решітки для кварцу, термохімічний цикл — не визначена, розрахункове значення — 13125 кДж моль<sup>-1</sup>. Загальна потенціальна енергія іонного з'єднання, яку часто називають енергією решітки,  $U_L$  на моль, може бути представлена у вигляді суми електростатичної і відштовхувальної енергії. Позаяк повні енергії, отримані нами у відповідності з рівнянням (4), чисельним значенням збігаються з енергією кристалічної решітки, ми можемо порівнювати обчислену енергію для наночастинок з енергією кристалу. Тобто можна сказати, що відмінності в енергії породи, яка сепарується, може бути досягнута шляхом подрібнення її до наночастинок. І ця різниця в енергії не змінюється при зануренні

частинок воду, яке є частиною процесу флотації. На підставі отриманих значень повної енергії можна судити про те, чому частинки

	Взаєморозташування атомів кремнію й окисену в кластері та молекули води	Повна енергія (в ат. од. на ат)
a		-12,33
б		-6,23
в		-5,88
г		-7,77
д		-4,65
е		-3,08
ж		-2,93
з		-2,65

Рис. 4. Зміни повної енергії систем вода-тверде тіло (нанокластер  $\text{SiO}_2$ ): а — ізолюваний кластер (ненасичені атоми кремнію та окисену); б — молекула води орієнтована атомами Н поблизу атома Si із наночастинок  $\alpha$ -кварцу; в — молекула води орієнтована атомами О поблизу атома Si із наночастинок  $\alpha$ -кварцу; г — ізолюваний кластер (повною мірою скоординовані атоми кремнію, насичені атоми кисню); д — молекула води орієнтована атомами Н поблизу насиченого атома Si із наночастинок  $\alpha$ -кварцу; е — молекула води орієнтована атомами Н поблизу насиченого атома Si із наночастинок  $\alpha$ -кварцу; ж — молекула води орієнтована атомами О поблизу атома О із наночастинок  $\alpha$ -кварцу (насичені атоми Si); з — молекула води орієнтована атомами О поблизу атома Si із наночастинок  $\alpha$ -кварцу (насичені атоми Si)

гематиту з'єднуються з бульбашками повітря при флотації і частинки кварцу — ні.

Детальна інформація про перерозподіл густини заряду валентних електронів на поверхні кластера гематиту (або кластера  $\alpha$ -кварцу) після гідратації показані на рис. 5–11.

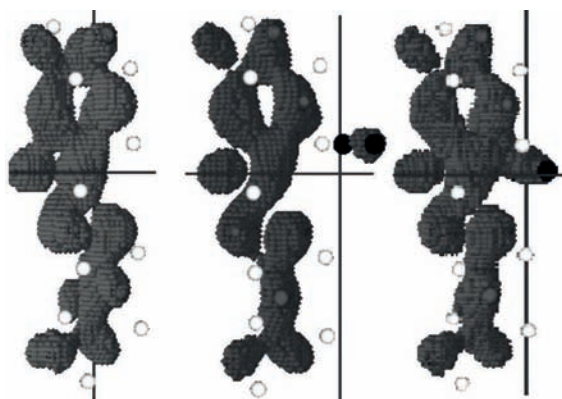


Рис. 5. Просторовий розподіл густини валентних електронів кластеру гематиту: (зліва направо атомні структури № 1, 2, 3, що відповідають  $a$ ,  $b$ ,  $v$  на рис. 2) в інтервалі 0,9–0,8 від максимального значення (орієнтація води атомами Н)

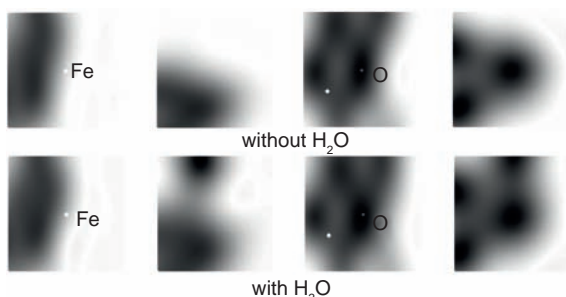


Рис. 6. Поперечні перерізи (у взаємно перпендикулярних напрямках) просторових розподілів густини валентних електронів кластеру гематиту (орієнтація води атомами Н)

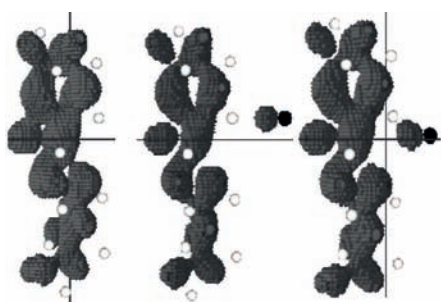


Рис. 7. Просторові розподіли густини валентних електронів кластеру гематиту: (зліва направо атомні структури № 1, 4, 5, що відповідають  $a$ ,  $z$ ,  $d$  на рис. 2) в інтервалі 0,9–0,8 від максимального значення (орієнтація води атомом О)

Аналіз інформації на рис. 5–11 дозволяє визначити електричний потенціал поверхні

мінералів у водному середовищі. Цей потенціал може приписувати знак поверхневому заряду твердої частинки. Величина і знак поверхневого потенціалу гідратованих частинок, в свою чергу, визначає силу взаємодії частинки з газовою бульбашкою і спливання частинки відповідно.

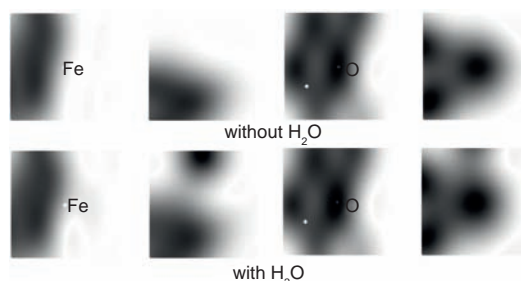


Рис. 8. Поперечні перерізи (у взаємно перпендикулярних напрямках) просторових розподілів густини валентних електронів кластеру гематиту (орієнтація води атомом О)

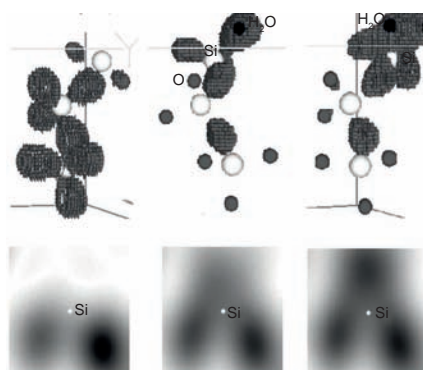


Рис. 9. Просторові розподіли і перерізи (в околицях ненасиченого атома Si) густини валентних електронів кластеру  $\alpha$ -кварцу: (зліва направо атомні структури № 6, 7, 8, що відповідають  $a$ ,  $b$ ,  $v$  на рис. 4) в інтервалі 0,8–0,7 від максимального значення (орієнтація води атомами Н і атомом О; атоми Si ненасичені)

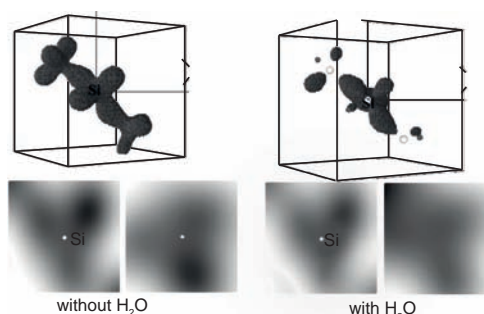


Рис. 10. Просторові розподіли і перерізи (у взаємно перпендикулярних напрямках) густини валентних електронів кластеру  $\alpha$ -кварцу: (зліва направо, атомні структури № 9, 10, що відповідають  $z$ ,  $d$  на рис. 4) в інтервалі 0,8–0,7 від максимального значення (орієнтація води атомами Н; насичені атоми Si)

Із розподілу електронних густин можна спостерігати взаємодію валентних електронів змодельованих кластерів та молекули води. Для конфігурації з молекулою води, що орієнтована воднем до кисню, характерне найбільш інтенсивне перетікання електронів з кластеру на молекулу води порівняно з іншими конфігураціями. Таким чином, молекула води стає акцептором, а кластер гематиту донором електронів, а, отже, отримує порцію позитивного заряду і повна енергія помітно збільшується (див. рис. 2).

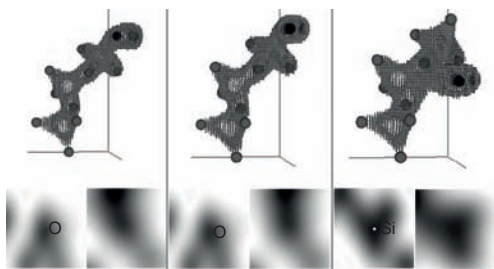


Рис. 11. Просторові розподіли і перерізи густини валентних електронів кластеру  $\alpha$ -кварцу: (зліва направо атомні структури № 11, 12, 13, що відповідають  $e$ ,  $ж$ ,  $з$  на рис. 4) в інтервалі 0,8–0,7 від максимального значення (орієнтація води атомами Н і атомами О; насичені атоми Si)

При взаємодії кварцу (насиченого та ненасиченого) з водою також відбувається перетікання заряду з кластеру до молекули води, але потік є менш інтенсивним порівняно з потоком заряду від гематиту. Як відомо, бульбашки повітря у воді мають електричний заряд з негативним знаком. Тому від бульбашки води нанокластер кварцу відштовхується й осідає на дно.

## ВИСНОВКИ

В рамках методів функціоналу електронної густини і псевдопотенціалу ми отримали просторовий розподіл густини валентних електронів і повну енергію для суміші гематиту ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) і  $\alpha$ -кварцу ( $\text{SiO}_2$ ), що взаємодіють з водою.

Визначена істотна відмінність в енергіях наночастинок гематиту і  $\alpha$ -кварцу в порівнянні з кристалами. Ця різниця не змінюється після наближення до частинок молекули води. Різниця в енергії породи, яка сепарується, може бути досягнута шляхом подрібнення її до наночастинок.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Панкратов П. И. Первичная переработка (обогащение) твердых полезных ископаемых флотацией. — Кривой Рог: «Видавничий дім», 2011.
2. Chirita M., Grozescu I. // Chem. Bull. «POLITEHNICA» Univ. — Timisoara. — 2009. — Vol. 54(68). — 1 с.
3. Akbar S., Hasanain S. K., Azmat N., Nadeem M. // arXiv:cond-mat/0408480v1, 2004.
4. Li P., Miser D. E., Rabiei S., Yadav R. T., and Hajaligol M. R. Appl. Catal. — 2003. — B 43. — Vol. 151.
5. Preisinger M., Krispin M., Rudolf T., Horn S., and Strongin D. R. // Phys. Rev. — 2005. — B 71, 165409.
6. Liu, Yanping and Tourbin, Mallorie and Lachaize, Sébastien and Guiraud, Pascal Chemosphere // ISSN 0045-6535. — 2013. — Vol. 92 (n. 6). — P. 681–687.
7. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B — Solid State. — 1964. — Vol. 2, No. 3. — P. 864–871.
8. Kohn W., Sham L. J. // Phys. Rev. A — Gen. Phys. — 1965. — Vol. 140, No. 4, P. 1133–1137.
9. Pauling L. and Hendricks S. B. // J. Am. Chem. Soc. — 1925. — Vol. 47. — 781 p.
10. Huda M. N., Walsh Y., Yan Y., Wei S. -H., Al-Jassim M. N. // J. Appl. Phys. — 2010. — Vol. 107. — 123712 p.
11. Lee J., Han S. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2013. — Vol. 15. — P. 18906–18914.
12. Dzade N. Y., Roldan A. and De Leeuw N. H. // Minerals . — 2014. — Vol. 4. — P. 89–115.
13. Nguyen M. -T., Seriani N., Piccinin S., and Gebauer, R. // J. Chem. Phys. — 2014. — Vol. 140. — 064703 p.
14. Balabai R. M. // Ukr. J. Phys. — 2013. — Vol. 58, No. 4. — P. 389–397.
15. Jenkins H. D. B. in CRC Handbook of Chemistry and Physics . — 1999–2000: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data (CRC Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide, (ed.) (CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 79-th edition, 1998).

## LITERATURA

1. Pankratov P. I., Pervichnaya pererabotka (obogaschenie) tverdyh poleznykh iskopaemykh flotaciej. — Krivoj Rog: «Vidavnichij dim», 2011.
2. Chirita M., Grozescu I. // Chem. Bull.

- «POLITEHNICA» Univ. — Timisoara. — 2009. — Vol. 54(68). — 1 p.
3. Akbar S., Hasanain S. K., Azmat N., Nadeem M. // arXiv:cond-mat/0408480v1, 2004.
  4. Li P., Miser D. E., Rabiei S., Yadav R. T., and Hajaligol M. R. Appl. Catal.— 2003. — B 43. — Vol. 151.
  5. Preisinger M., Krispin M., Rudolf T., Horn S., and Strongin D. R. // Phys. Rev. — 2005. — B 71, 165409.
  6. Liu, Yanping and Tourbin, Mallorie and Lachaize, Sébastien and Guiraud, Pascal Chemosphere // ISSN 0045-6535. — 2013. — Vol. 92 (n. 6). — P. 681–687.
  7. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B-Solid State. — 1964. — Vol. 2, No. 3. — P. 864–871.
  8. Kohn W., Sham L. J. // Phys. Rev. A — Gen. Phys. — 1965. — Vol. 140, No. 4, P. 1133–1137.
  9. Pauling L. and Hendricks S. B. // J. Am. Chem. Soc. — 1925. — Vol. 47. — 781 p.
  10. Huda M. N., Walsh Y., Yan Y., Wei S. -H., Al-Jassim M. N. // J. Appl. Phys. — 2010. — Vol. 107. — 123712 p.
  11. Lee J., Han S. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2013. — Vol.15. — P. 18906–18914.
  12. Dzade N. Y., Roldan A. and De Leeuw N. H. // Minerals . — 2014. — Vol. 4. — P. 89–115.
  13. Nguyen M. -T., Seriani N., Piccinin S., and Gebauer, R. // J. Chem. Phys. — 2014. — Vol. 140. — 064703 p.
  14. Balabai R. M. // Ukr. J. Phys. — 2013. — Vol. 58, No. 4. — P. 389–397.
  15. Jenkins H. D. B. in CRC Handbook of Chemistry and Physics. — 1999–2000: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data (CRC Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide, (ed.) (CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 79-th edition, 1998).