

остаточных насыщенных рудных растворов, когда уже произошло обособление основных сульфидоформирующих (S, Fe, Ni, Co, Cu) элементов и золота, из которых впоследствии происходило образование более крупных выделений сульфидов железа и самородного золота. Эти тонкодисперсные образования, иногда с углеродистым веществом, аккумулировались в микротрещинах, по границам зерен и микроблоков и в других ослабленных зонах.

3. Полнота извлечения золота из руд месторождения Маломир в значительной степени связана с возможностью его извлечения. В связи с тем, что золото присутствует в тонкодисперсном состоянии и практически не может быть извлечено механическими методами обогащения (тонким измельчением руды, флотацией), перспективным следует считать методы химического и биохимического обогащения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-05-00821)

ЛИТЕРАТУРА

1. Ожогин Д.О., Викулова Л.П., Власов Н.Г. и др. Минералого-технологические особенности прожилково-вкрапленных золото-сульфидных руд месторождения Маломир // Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья. Ч.2. Апатиты, 2007. С. 513-515.

2. Ожогин Д.О., Орлова Н.И., Власов Н.Г. и др. Вертикальная минералогическая зональность золото-сульфидного оруднения месторождения Маломир. //Разведка и охрана недр. 2008. №8. С. 16-21.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПРОВЕДЕНИЮ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ

Раков Л.Т., Дубинчук В.Т.

ФГУП «ВИМС», г. Москва

Физические процессы, протекающие в минералах, лежат в основе всех технологий оценки и переработки минерального сырья. Детальное изучение этих процессов позволяет глубже понять их сущность и разработать подходы к совершенствованию известных и созданию новых высокоэффективных технологий.

В этой связи необходимо отметить важную роль физики минералов в решении данной проблемы. Как научное направление физика минералов сложилась в семидесятые годы прошлого столетия. Ее основной задачей в те годы являлось изучение тонких особенностей строения минералов физическими методами: электронного парамагнитного резонанса, электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса, ИК-спектроскопии, ЯГР-спектроскопии, люминесценции и т.д. [1]. За прошедшее время накоплен огромный материал о деталях реального строения минералов. Однако с течением времени выяснилось, что обобщить разрозненные экспериментальные факты в рамках единой концепции крайне сложно. Оказалось, что минералы “живут” по своим, неизвестным ранее законам. Причиной тому являются свойства минералов, не повторяющиеся в материалах искусственного происхождения. Главные из них - обилие и разнообразие структурных дефектов, большой, не имеющий аналогов, возраст минералов. Поэтому в качестве первоочередной задачи, определяющей дальнейшее развитие физики минералов на современном этапе, выступает теоретическое и экспериментальное исследование физических процессов, протекающих в них. Решение этой задачи способствует превращению физики минералов в самостоятельную область знаний, наподобие физики металлов, физики полупроводников и др.

Весьма остро указанная проблема проявилась при создании новых генетических и технологических критериев на основе использования закономерностей распределения структурных дефектов в кварце. Исследования процессов образования, трансформации и распада структурных дефектов в этом минерале выявили невозможность их описания с позиций известных теоретических представлений. Для объяснения полученных закономерностей потребовалась разработка системы новых взглядов и концептуальных моделей, а именно, применение концепции активированного комплекса для процессов структурных превращений в кварце, создание теории спарринг-дефектов, введение понятия структурно-динамического состояния минерала и т.д. [2-3].

Совершенствование теории процессов, протекающих в кристаллической структуре кварца, позволило объяснить динамику изоморфных примесей в минерале. Было показано, что изоморфные примеси алюминия, титана и германия находятся в непрерывном взаимодействии друг с другом и кремниевыми вакансиями в минерале. Вследствие такого взаимодействия система дефектов находится в состоянии постоянного преобразования, т.е. кремниевые вакансии могут захватывать ионы примесей, освобождаться от них, захватывать вновь и т.д. Это состояние, названное структурно-динамическим, продолжительное время после кристаллизации кварца остается неравновесным. В дальнейшем в результате диффузионных процессов оно постепенно достигает равновесия. Переходу системы изоморфных примесей в кварце в состояние равновесия способствуют повышенная температура окружающей среды, дефектность кристаллической структуры минерала, время.

Неравновесному и равновесному структурно-динамическим состояниям отвечают характерные законы распределения изоморфных примесей. В обоих случаях для кварцев близкого генезиса наблюдаются линейные зависимости между содержаниями любых двух изоморфных примесей (изогены). Однако если для неравновесного

структурно-динамического состояния графики таких зависимостей не пересекают начало координат, то для равновесного состояния – пересекают. Поэтому пересечение графиками концентрационных зависимостей начала координат графического пространства можно считать признаком наступления структурно-динамического равновесия системы изоморфных примесей в кварце. Вид теоретических изоген для случаев неравновесного и равновесного состояний изоморфных примесей представлен на рис.1.

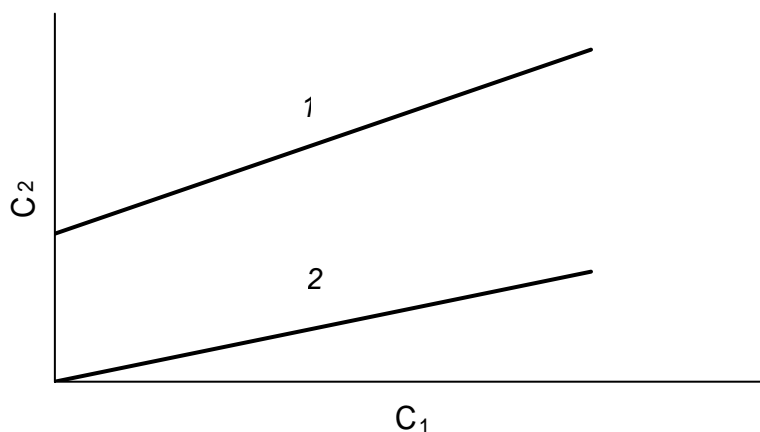


Рис. 1. Типичный вид изоген, отвечающих неравновесному (кривая 1) и равновесному состоянию (кривая 2) структурно-динамического состояния изоморфных примесей в кварце. C_1 и C_2 – концентрации изоморфных примесей двух видов в минерале

Измерение содержания изоморфных примесей в кварце используется в настоящее время для экспрессной оценки качества кварцевого сырья. Разработана соответствующая методика, позволяющая анализировать всевозможные образцы природного и синтетического кварца, а также оценивать предельную чистоту сырья, которую можно получить после удаления из него всех минеральных примесей [4]. Методика включает в себя операцию радиационного облучения кварца для перевода изоморфных примесей в парамагнитное состояние и регистрацию их методом ЭПР. Создана система контрольных образцов для количественного определения содержаний изоморфных примесей алюминия, титана и германия. Методика применяется в ряде научно-исследовательских организаций для оценки качества кварцевого сырья и, в целом, показала свою эффективность.

Однако в дальнейшем обнаружили некоторые противоречия в результатах анализа, проводимых методом ЭПР, образцов кварца с высоким и низким содержанием изоморфных примесей. В частности, было замечено, что для кварцев с высоким содержанием изоморфного алюминия наблюдается систематическое завышение его концентрации в несколько раз. Встречались случаи, когда концентрация изоморфного алюминия в кварце по данным ЭПР превышала его валовое содержание, полученное другими методами. Отсюда был сделан вывод, что единица измерений, используемая для оценки содержания изоморфного алюминия, в значительной мере завышена.

Касаясь причин подобного завышения, можно предложить несколько объяснений. Одно из них рассматривалось в работе [2]. Смысл его состоит в следующем. Возможно, что в кварцах с низким содержанием изоморфного алюминия не все ионы Al^{3+} под действием радиационного облучения переходят в парамагнитное состояние и регистрируются методом ЭПР. Об этом свидетельствует кинетика накопления парамагнитных $Al-O^-$ -центров в таких кварцах. Установлено, что для образцов с низким содержанием изоморфного алюминия дозовые зависимости $Al-O^-$ -центров отклоняются от аналогичных зависимостей, полученных теоретическим путем и наблюдаемых экспериментально в других образцах.

Кроме вышеотмеченного фактора существенную роль в завышении единицы измерения содержания изоморфного алюминия может играть присутствие в кварце неизвестных форм вхождения этой примеси в структуру минерала. В самом деле, определение значения данной единицы проводилось по результатам изучения образцов особо чистого кварца, прошедших глубокое обогащение. Считалось, что такой режим обработки обеспечивает практически полное удаление из кварца примесей, связанных с минеральными формами и флюидами газовой-жидких включений. Это дало основание предположить, что после глубокого обогащения в кварце сохраняются только изоморфные примеси. Поэтому валовое содержание примеси алюминия, измеренное в кварце, прошедшем глубокое обогащение, приравнивалось к концентрации изоморфного алюминия. На этом допущении основывалось определение значения искомой единицы измерения. Отсюда ясна и вероятная причина, с которой могла быть связана ошибка ее оценки. Если в обогащенном кварце присутствуют не только изоморфные, но и иные формы структурных примесей, то единица измерения содержания изоморфного алюминия, определяемая таким образом, оказывается завышенной.

Результаты последних исследований показывают, что в кварце, действительно, в больших количествах присутствуют структурные неизоморфные примеси. Факт их существования подтверждается наличием в минерале двух групп парамагнитных дефектов [5].

К первой группе относятся дефекты, природа которых, несомненно, связана с изоморфизмом. При радиационном облучении эти дефекты образуют хорошо изученные парамагнитные центры: Al-O⁻, Ge(III)-, Ge- и Ti-центры с различными ионами-компенсаторами. Дефекты первой группы располагаются в областях совершенной кристаллической структуры минерала. Данное обстоятельство позволило разработать теоретические модели дефектов, в полной мере согласующиеся с результатами исследований их методом ЭПР и не оспариваемые многими исследователями. Важной особенностью рассматриваемых дефектов, как отмечалось выше, является взаимодействие друг с другом и с кремниевыми вакансиями.

Вторую группу составляют комплексные структурные дефекты, исследование которых методом ЭПР не дает возможности разработать однозначные модели их строения. Примером таких дефектов являются дефекты Al_{A+B} и O₂³⁻ [6,7].

В работе [5] указывалось, что связь между дефектами обеих групп, если и существует, то сложная и неоднозначная. Было выдвинуто предположение, что они пространственно разобщены, т.е. располагаются в различных областях кварца. Наиболее вероятным местом, где могут концентрироваться дефекты второй группы, являются зоны дефектности минерала. Видимо, поэтому их структура столь сложна, а ее изучение методом ЭПР сопряжено со значительными трудностями.

Участие примесей в образовании дефектов второй группы обусловлено не изоморфизмом, а, скорее всего, явлением эндокриптии. Как известно, сущность последней связана с захватом атомов примесей структурными дефектами минерала. Благодаря этому механизму решетка кварца может “удерживать” атомы примесей, несовместимые с его кристаллической структурой. Примеси подобного типа можно считать структурными неизоморфными или рассеянными [5].

Зоны, в которых эндокриптия играет решающую роль в захвате примесей, вряд ли однородны по составу. Некоторые их участки, очевидно, могут отличаться весьма высокой степенью дефектности. Они способны сконцентрировать основную часть рассеянных примесей. На этих участках следует ожидать присутствия крупных скоплений примесей, в том числе кластеров. Дефекты типа Al_{A+B} и O₂³⁻, как представляется, локализуются на границе зон дефектности с областями упорядоченной кристаллической структуры. Этот переходный слой может сохранять черты кристаллического строения и иметь ориентацию, близкую к ориентации соседнего кристалла [5]. Поэтому примеси, связанные с дефектами типа Al_{A+B} и O₂³⁻, целесообразно выделить в отдельную подгруппу примесей, которые логично назвать условно рассеянными.

Существование зон, обогащенных рассеянными примесями, предполагалось при разработке двухступенчатой модели изоморфизма [8]. Считалось, что именно из таких зон на второй стадии изоморфизма в кристаллическую структуру кварца диффундируют атомы примесей. Положение зон концентрирования примесей связывалось с поверхностью микроблоков. При этом, допускалось, что толщина переходного слоя достигает размеров одной или нескольких элементарных ячеек. Построение модели основывалось на предположении, что концентрация рассеянных примесей в зонах дефектности столь велика, что их диффузия в области упорядоченной кристаллической структуры кварца существенно не изменяет ее величину.

Первые экспериментальные результаты, подтверждающие существование зон концентрирования рассеянных примесей, были получены в работе [9]. Ее авторы изучали особенности включений в кварце золоторудных месторождений с помощью анализа водных вытяжек методом ICP MS. Установлено, что при дроблении кварца из его матрицы поступают в вытяжку примеси: Al, Ti, Ga, Sc, Zr, Y, REE. Между концентрациями всех перечисленных элементов обнаружена сильная положительная связь. Причем, графики этих зависимостей для каждой пары примесей имеют форму прямых, проходящих через начало координат графического пространства.

Полученные в работе [9] данные позволяют сделать ряд важных выводов, касающиеся характера распределения в кварце рассеянных примесей.

1. Рассеянные примеси локализуются в зонах дефектности кварца. Действительно, в водную вытяжку поступают элементы-примеси, в первую очередь, из дефектных зон, которые в наибольшей степени подвержены растворению.

2. Распределение рассеянных примесей в зонах дефектности подчиняется законам структурной динамики, установленных ранее для изоморфных примесей. Только в этом случае между их концентрациями могут наблюдаться линейные зависимости. Отсюда следует, что механизм захвата дефектами примесей при эндокриптии во многом аналогичен захвату примесей кремниевыми вакансиями при изоморфизме.

3. Структурно-динамическое состояние рассеянных примесей в зонах дефектности равновесное. Об этом свидетельствует факт прохождения графиков зависимостей между их концентрациями через начало координат. Данный вывод вполне ожидаем. В дефектных зонах, где энергия активации диффузии примесей низка, состояние равновесия достигается сравнительно быстро. Структурно-динамическое состояние рассеянных примесей в них описывается прямыми, аналогичными линии 2 на рис. 1.

4. Зоны дефектности, в которых концентрируются рассеянные примеси, располагаются в областях повышенных механических напряжений. В самом деле, зерна кварца при механическом дроблении, главным образом, разрушаются по трещинам, протяженным дислокациям и другим линиям напряжения.

Анализируя состав примесей, обнаруженных в зонах дефектности, нужно отметить, что в него входят Al и Ti, составляющих основную часть изоморфных примесей в кварце. По всей видимости, дефектные зоны и являются источником ионов алюминия и титана, диффундирующих в кристаллическую структуру кварца при термическом воздействии. Наряду с ними в зонах дефектности концентрируются ионы примесей, несовместимые с решеткой минерала.

Окончательно вопрос о возможности существования дефектных зон кварца, обогащенных рассеянными примесями, был решен нами в результате изучения образцов особо чистого кварца Карелии методом электронной микроскопии. Исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе "Technai-12 TWIN".

На рис. 2 изображен снимок фрагмента одной из дефектных зон в образце жильного молочно-белого кварца из месторождения Фенькина Лампи. Видно, что в ней располагаются кластеры примесей различных размеров. Максимальные из них не превышают 100 нм. Кластеры концентрируются в ограниченном пространстве. Это дает право утверждать, что мы видим, действительно, зону дефектности кварца. Можно предположить, что в этой же зоне локализируются и более мелкие структурные дефекты, захватившие ионы примесей.

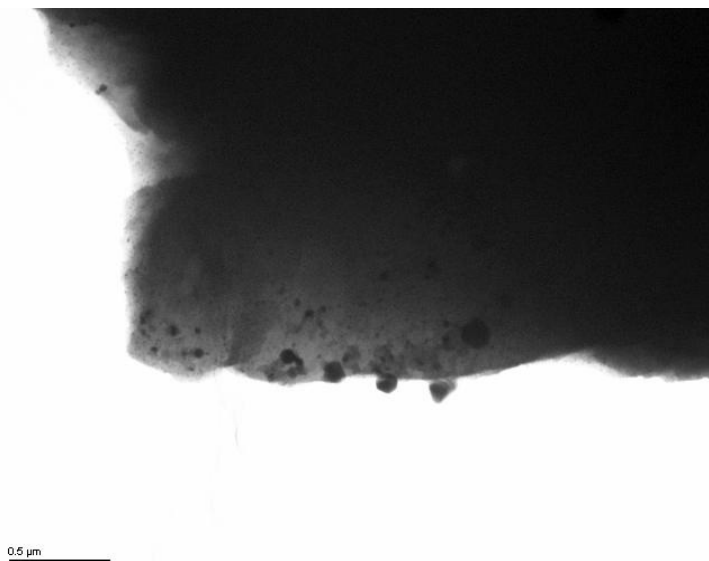


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок на просвет выколка зерна кварца, обогащенного микропримесями. Видна зона концентрации рассеянных примесей и их коагулянтов (более крупные образования)

Теоретическое предсказание существования в кварце зон дефектности, обогащенных рассеянными примесями, экспериментальное подтверждение этого прогноза данными анализа водных вытяжек кварцев золоторудных месторождений и, наконец, непосредственное наблюдение дефектных зон методом электронной микроскопии рассеивают последние сомнения в их существовании. Установленный факт имеет большое значение для исследования физических процессов, протекающих в кварце, и оценки его технологических свойств.

Природа образования дефектных зон с высокой концентрацией рассеянных примесей, возможно, обусловлена пьезоэлектрическими свойствами кварца. В природных условиях кварц подвергается воздействию тектонических процессов, что неизбежно приводит к внутренним механическим напряжениям в минерале. Эти напряжения способны вызывать поляризацию части микроблоков кварца. Один из вероятных механизмов поляризации связан с образованием в кварце структурных дефектов, в частности, с захватом кристаллической решеткой кварца ионов примесей. Например, внедрение ионов Al^{3+} в решетку минерала приводит к появлению избыточного отрицательного электрического заряда. Предполагаемое участие ионов алюминия в поляризации микроблоков кварца ранее отмечалось в работе [10].

Присутствие структурных дефектов можно рассматривать как эффективный инструмент противодействия минерала влиянию тектонических процессов. При механических деформациях кварца эти дефекты за счет взаимодействия друг с другом могут быстро приобрести необходимый заряд и обеспечить поляризацию минерала. Поэтому зоны, в которых они концентрируются в значительных количествах, мы назвали "демпферными".

Определение типов структурных дефектов в демпферных зонах сопряжено с большими трудностями, поскольку многие из них не регистрируются инструментальными методами. Тем не менее, можно предположить, что они обладают высокой активностью. Об этом свидетельствуют высокие концентрации примесей, которые захватываются структурными дефектами. Часть их коагулирует в более крупные образования, что демонстрирует рис. 2.

Результаты проведенных исследований должны учитываться при разработке новых подходов к оценке качества кварцевого сырья.

Во-первых, необходимо принимать во внимание все формы присутствия примесей в кварце (табл. 1). При этом, нужно помнить, что примеси рассеянной и условно рассеянной форм локализируются, преимущественно, в демпферных зонах кварца.

Таблица 1

Формы, области локализации и методы регистрации примесей в кварце.

Примеси	Форма присутствия	Области локализации	Методы регистрации
Изоморфные	Отдельные атомы	Упорядоченная кристаллическая структура	Спектроскопические
Условно рассеянные	Комплексы дефектов	Демпферные зоны	Спектроскопические
Рассеянные	Кластеры	Демпферные зоны	Электронная микроскопия
Флюидные	Молекулы, минералы	Газово-жидкие включения	Термобарогеохимия, электронная микроскопия, газовая хроматография
Минеральные	Минералы	Трещины, межблоковое пространство	Электронная микроскопия

Во-вторых, оценка качества кварцевого сырья должна включать в себя определение содержания изоморфных примесей, характеризующего его предельную чистоту, достижимую после удаления всех других примесей.

В-третьих, составной частью оценки должно являться определение подвижности примесей в демпферных зонах.

В-четвертых, следует давать не отвлеченную оценку качества кварцевого сырья, а привязывать сырье к конкретной технологии очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-05-00821 и № 08-05-01089).

ЛИТЕРАТУРА

1. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.
2. Раков Л.Т. Общие закономерности образования структурных дефектов в кварце // Геохимия. 2005. №11. С.1196-1207.
3. Раков Л.Т. Связь структурно-динамического состояния кварца с его генезисом // Теория, история, философия и практика минералогии. Материалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар, 2006. С. 279-281.
4. Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. М.:»ВИМС», 1991. 16 с.
5. Раков Л.Т. Рассеянные примеси в кварце // Структура и разнообразие минерального мира. Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар, 2008. С. 265-266.
6. Maschmeyer D., Niemann K., Hake H.C.A. Two modified smoky quartz centers in natural citrine // Phys. Chem. Minerals. 1980. V. 6. P. 145-146.
7. Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В. Новый стабильный радиационный центр в кварце//Изв. АН СССР. Сер. Геолог. 1978. №11. С.106-116.
8. Раков Л.Т. Механизмы изоморфизма в кварце // Геохимия. 2006. № 10. С. 1085-1096.
9. Кряжев С.Г., Прокофьев В.Ю., Васюта Ю.В. Геохимические особенности включений в кварце золоторудных месторождений по данным анализа водных вытяжек методом ICP MS // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS. Том 1. М.: ИГЕМ, 2008. С. 30-33.
10. Раков Л.Т., Рогожин А.А., Расулов В.А. Активированный комплекс в термообработанном кварце // Кварц-кремнезем. Материалы Международного семинара. Сыктывкар, 2004. С. 237-238.