



Рис. 3. Рентгенотомография бурого угля: а) томограмма; б) обработка по TomAnalysis; сульфиды в окаймлении оксидов железа – темно-серое; гелифицированная масса – светло-серое и серое.

Таким образом, впервые проведена прогнозная оценка качества бурого угля методами оптической минералогии и рентгенотомографии, в результате которой установлено: присутствие двух групп микролитотипов в соотношении 2:1, органоминеральных сростков в материале крупностью менее 1 мм не обнаружено, средняя зольность угля 5,51%. Следовательно, бурые угли могут быть отнесены к средней степени обогатимости, приближающейся к легкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Использование рентгенотомографии и анализа изображений для минералого-технологической оценки углей / О.А. Якушина, Е.Г. Ожогина, Серов И.В. и др. // Матер. межд. конф. «Углерод: минералогия, геохимия и космохимия». Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 290-292.
2. Ожогина Е.Г., Якушина О.А. Минералогические критерии технологической оценки энергетических углей // Геологическое изучение и использование недр. Научн.-техн. информ. сб. / М.: Геоинформцентр, 2003. Вып.5, 6. С. 33-38.
3. Якушина О.А., Ожогина Е.Г., Ануфриева С.И. и др. Влияние минеральной составляющей бурых углей на их качество // Матер. III совещ. по органической минералогии с межд. участием. Сыктывкар: Геопринт, 2009.
4. Голицын М.В., Голицын А.М. Все об угле. М.: Наука. 1989. 192 с.
5. Ледовских А.А. Основные результаты работ Федерального агентства по недропользованию в 2008 г. и приоритетные задачи на 2009 год // Разведка и охрана недр. 2009. № 1. С. 4-10.
6. Минеральное сырье. Уголь / В.А. Косинский, Ю.Н. Корнилов, Е.И. Поляковская и др. // Справочник. – ЗАО «Геоинформмарк», 1997. 63 с.
7. Миронов К.В. Справочник геолога-угольщика. М: Недра. 1982. 311 с.
8. Петрология углей / Штах Э., Маковски М.-Т., Тейхмюллер М. и др./ М.: Мир, 1978. 554 с.
9. Справочник по обогащению углей. М.: Недра. 1984.
10. ГОСТ 4790-93 Топливо твердое. Определение и представление показателей фракционного анализа. Общие требования к аппаратуре и методике.
11. ГОСТ 10100-84 Угли каменные и антрацит. Метод определения обогатимости.
12. ГОСТ 18384-73 Угли каменные. Петрографический метод определения степени обогатимости

ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ КВАРЦА

Раков Л.Т.¹, Дубинчук В.Т.²

¹ ИГЕМ РАН, г. Москва; ² ФГУП «ВИМС», г. Москва

Физические процессы, протекающие в кварце и способные влиять на эффективность очистки кварцевого сырья, во многом определяются особенностями реального строения самого минерала. Важнейшей из этих особенностей является неоднородность кристаллического строения. Присутствие в кварце газово-жидких включений, обилие трещин и, главное, блочное строение минерала обуславливают существование в нем разнообразных форм примесей. Разработка перспективных технологий обогащения кварца должна основываться на результатах изучения форм вхождения примесей в минерал и их поведения в процессе технологического передела.

В настоящее время многие исследователи придерживаются мнения, что в конденсированном состоянии примеси присутствуют в кварце в минеральной и структурной формах. Причем структурная форма, как правило, отождествляется с изоморфной формой, т.е. с ионами примесей, изоморфно замещающими ионы кремния в кристаллической решетке кварца. Изоморфные примеси обладают необычайно высокой устойчивостью к различным видам физического или химического воздействия на минерал практически не

удаляются при технологическом переделе кварцевого сырья. Поэтому их содержание определяет предельную чистоту сырья, достигаемую после удаления из него всех других форм примесей [1].

В силу указанных причин основные проблемы обогащения кварцевого сырья связывают с очисткой его от минеральных примесей. Влияние последних на качество конечной продукции может иметь решающее значение. Действительно, минеральные примеси составляют основной источник загрязнения кварцевого стекла в процессе его наплава. Недостаток внимания к ним способен сделать непригодной любую технологическую схему. Ввиду вышеизложенного изучение состава и содержания минеральных примесей в кварцевом сырье является наиболее важной частью оценки его качества. Весьма благоприятным фактором для ее проведения нужно считать возможность непосредственного наблюдения минеральных примесей оптическими методами и методом электронной микроскопии.

Оценивая потенциал современных технологий обогащения, следует признать, что для отдельных типов кварцевого сырья они позволяют практически полностью избавиться от минеральных примесей. Решающее значение при этом имеет операция высокотемпературного хлорирования. Однако даже в этих случаях не всегда удается получить сырье необходимого качества.

Причиной загрязненности, казалось бы, идеально очищенного кварцевого сырья является присутствие рассеянной формы примесей. Разработка способов удаления таких примесей в процессе обогащения кварца представляет собой важнейшую технологическую проблему. Ее решение возможно только после детального изучения физических свойств рассеянных примесей и выяснения их поведения при обогащении кварцевого сырья. Цель настоящей работы заключается в обобщении закономерностей распределения рассеянных примесей в кварце, полученных авторами в результате исследования минерала методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и электронной микроскопии, и оценке перспектив использования их при разработке новых технологий обогащения кварцевого сырья.

Установлено, что рассеянные примеси локализуются, главным образом, в так называемых демпферных зонах кварца, характеризующихся высокой степенью дефектности [2]. Эти зоны, по существу, можно рассматривать как области аморфизации кристаллической структуры кварца, в которых отсутствует дальний порядок и слабо выражен ближний. Энергия связи атомов в такой решетке низка и непостоянна вследствие различного расстояния между ними. Значительные вариации параметров элементарной ячейки позволяют демпферным зонам захватывать и удерживать целый ряд примесей. В них замечено концентрирование Al, Ti, Ga, Sc, Zr, Y, а также Ge [2, 3]. Интересно, что все перечисленные элементы принадлежат второй и третьей группам таблицы Менделеева и по атомным характеристикам наиболее близки к атому кремния, который они, вероятно, могут замещать в областях аморфизации кварца.

По формальным признакам рассеянные примеси в демпферных зонах можно отнести к структурным. В то же время их положение нельзя идентифицировать как позицию изоморфного замещения ионов Si^{4+} , пусть и в дефектной, но в кристаллической структуре кварца. Физические свойства структурных примесей, локализующихся в упорядоченной кристаллической решетке и демпферных зонах настолько различны, что их нельзя отнести к одному типу примесей. Главное отличие рассеянных примесей заключается в их высокой подвижности, что может быть использовано в процессах обогащения кварцевого сырья. Другое отличие состоит в существенном искажении решетки, окружающей структурные примеси в демпферных зонах, вследствие чего регистрация их методом ЭПР крайне затруднительна, а, чаще всего, невозможна. Игнорирование этих обстоятельств может привести к неправильному истолкованию результатов исследований кварца физическими методами, проявившемуся, например, в работе [4].

Появление демпферных зон в образцах кварца особой чистоты обусловлено специфическими условиями минералообразования. По всей видимости, наиболее благоприятными для образования такого кварца являются низкие температура и давление. При этом его первоначальное состояние может представлять собой гель кремнезема [5]. С течением времени гелеобразное вещество претерпевает раскристаллизацию с вытеснением примесей из кристаллической структуры новообразованного кварца в демпферные зоны. На начальной стадии раскристаллизации образцы кварца имеют зональное строение в виде чередующихся полос кристаллического кварца и демпферных зон (см. рис.1). Подобные картины зонального строения наблюдаются в других минералах и связываются с явлением структурной модуляции, свойственной диссипативным структурам [6].

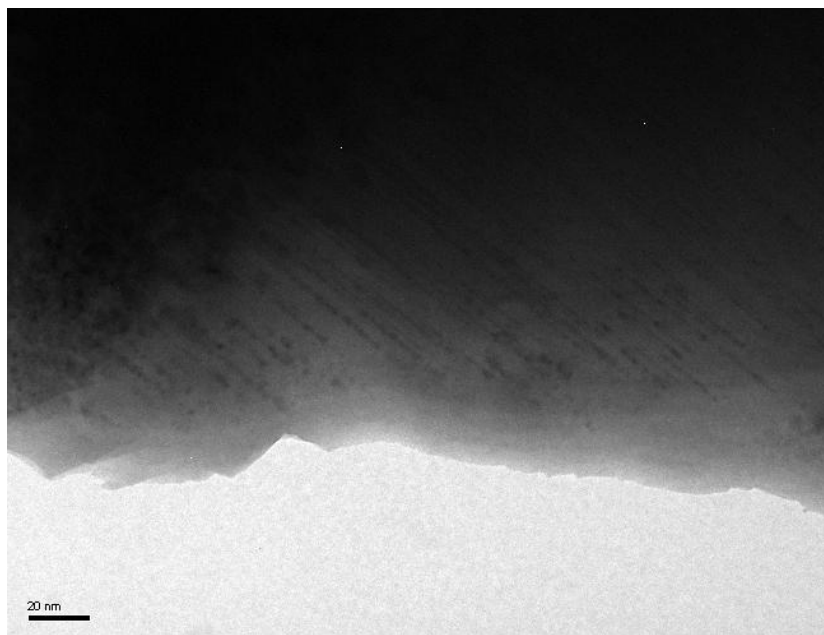


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок на просвет выколка зерна кварца, имеющего зональное строение. Светлые полосы – кристаллический кварц, темные полосы – демпферные зоны, обогащенные примесями. Образец кварца из месторождения Ольховское (Южный Урал).

Зональность строения с четкими границами, разделяющими кристаллический кварц и демпферные зоны, характеризует состояние вынужденного равновесия кристаллической структуры минерала. Под влиянием термического, радиационного или другого воздействия на кварц наблюдается разрушение этого состояния. Оно сопровождается постепенным стиранием когерентности элементов структуры минерала, картина его строения становится более однородной. Рис. 2 иллюстрирует указанный процесс, стимулируемый в кварце продолжительным электронным облучением.

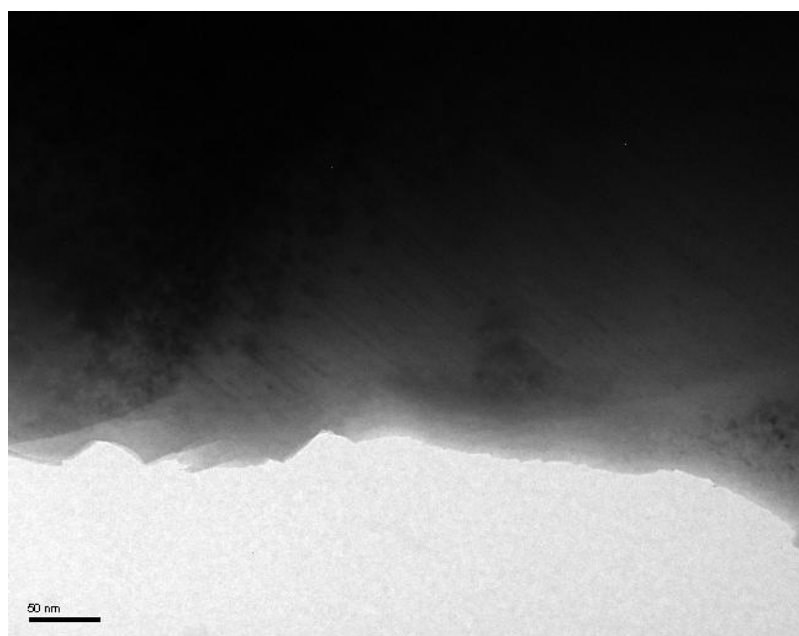


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок на просвет зерна кварца, изображенного на рис.1, снятый после продолжительного электронного облучения. Можно отметить размытость зонального строения кварца по сравнению с первоначальной картиной.

Нужно подчеркнуть, что стирание зональности строения кварца неизбежно приводит к более равномерному распределению примесей в объеме минерала. Первоначально сконцентрированные в демпферных зонах они перетекают в области упорядоченной структуры кварца, где внедряются в кристаллическую структуру и становятся недоступными для процессов очистки при обогащении кварцевого сырья. Поэтому разработка технологий обогащения кварца должна быть направлена на сохранение рассеянных примесей в демпферных зонах с целью их дальнейшего устранения в процессе технологического передела.

Кварц высокой чистоты может образовываться не только за счет раскristаллизации гелеобразного кремнезема. К очищению кварца от примесей, например, может приводить низкотемпературный метаморфизм [7]. В этом случае не наблюдается столь четко выраженная зональность строения кварца, как на рис.1. Тем не менее, демпферные зоны с высокой концентрацией примесей в метаморфизованном кварце также существуют. Они играют важную роль в нейтрализации электрического заряда микроблоков, испытывающих деформационные искажения в результате температурного или тектонического воздействия на кварц [2]. Технологические требования к сохранению рассеянных примесей в демпферных зонах равным образом должны выполняться и при обогащении метаморфизованного кварца.

Присутствие демпферных зон в кварце в виде параллельных полос наблюдается на начальной стадии раскristаллизации кремнезема и встречается относительно редко. Если же кварц достаточно раскristаллизован, то ему свойственно блочное строение. В таких кварцах демпферные зоны располагаются, как правило, в приповерхностных областях микроблоков.

Приповерхностное расположение демпферных зон позволяет определить направление, в котором должны диффундировать рассеянные примеси в процессе обогащения кварца. Ясно, что этот процесс может протекать в нормальном режиме, если диффузионный поток направлен к внешним границам демпферных зон. Рассеянные примеси, находящиеся на поверхности микроблоков, сравнительно легко устранить последующим химическим травлением кварца. Для повышения эффективности этой очистки кварц целесообразно предварительно подвергнуть ультразвуковой обработке, которая “вскрывает” границы микроблоков для воздействия кислоты.

При движении к внутренним границам демпферных зон рассеянные примеси могут пересекать их и проникать в кристаллическую структуру кварца. Такое развитие событий крайне нежелательно и должно быть исключено в процессах обогащения кварцевого сырья.

Высокую диффузионную способность рассеянных примесей необходимо учитывать на всех этапах технологического передела кварцевого сырья, в том числе и при пробоподготовке. Внимательно рассматривая рис. 1, легко заметить, что даже дробление кварца приводит к перераспределению примесей в демпферных зонах. Видно, что их содержание вблизи поверхности скола кварцевого зерна резко уменьшается вследствие локального нагрева этой области при дроблении минерала.

Поведение рассеянных примесей в демпферных зонах при термической обработке кварца определяется характером их взаимодействия с кремниевыми и кислородными вакансиями. Известно, что в любом нагретом минерале возникают потоки вакансий, движущиеся к стокам. В микроблоке кварца наиболее эффективным стоком для вакансий является его поверхность. К ней и устремляется поток кремниевых и кислородных вакансий, которые, встречая на своем пути ионы рассеянных примесей в демпферных зонах, взаимодействуют с ними и вовлекают в диффузионный процесс. Направление движения рассеянных примесей может быть различным – как по направлению потока вакансий, так и против него. Причем одновременно, в зависимости от результатов взаимодействия с кислородными и кремниевыми вакансиями, могут существовать два разнонаправленных потока ионов рассеянных примесей. Один из них способствует очищению кварца от примесей, другой же, наоборот, приводит к загрязнению.

Нами исследовалась кинетика диффузии рассеянных примесей Ge и Ti, протекающей в демпферных зонах в процессе отжига кварца при температурах 400°C и 750°C. Рассматривался поток примесей, направленный в сторону внутренней поверхности демпферных зон, т.е. к областям совершенной структуры кварца. Отжиг исследуемых образцов проводился в муфельной печи в атмосфере.

Рис.3 демонстрирует поведение концентраций изоморфных примесей Ge и Ti в кристаллической структуре кварца при изотермическом отжиге минерала. Содержания изоморфных примесей измерялись методом ЭПР по методике, изложенной в работе [1].

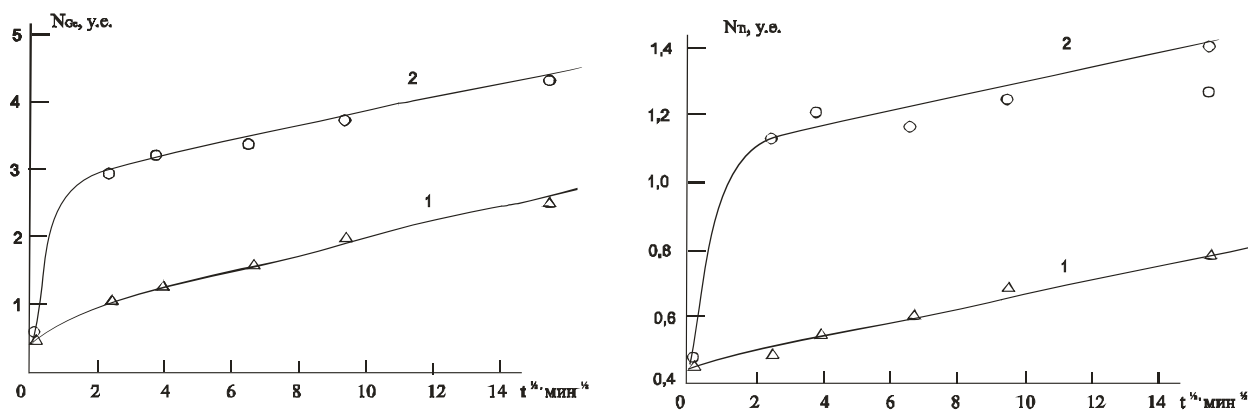


Рис.3. Зависимость концентраций изоморфного германия (C_{Ge}) и изоморфного титана (C_{Ti}) от времени изотермического отжига t кварца при температурах 400°C (1) и 750°C (2). Образец кварца из Кентского пегматитового поля (Юго-Восточный Казахстан).

Рост содержания изоморфных примесей вызван внедрением ионов Ge^{4+} и Ti^{4+} , достигших внутренней поверхности демпферных зон, в кристаллическую структуру кварца. Надо сказать, что из всех примесей, находящихся в демпферных зонах, только ионы Ge^{4+} , Ti^{4+} и Al^{3+} способны изоморфно замещать Si^{4+} в упорядоченной решетке кварца. Остальные ионы, вероятно, из-за своих значительных отличий от Si^{4+} не могут занять его позицию в кристаллической решетке. Поэтому, даже достигнув внутренней границы демпферной зоны, они, очевидно, не в состоянии ее пересечь и остаются в аморфизованной области.

Анализ графиков на рис.3 дает возможность предложить следующую модель диффузии рассеянных примесей в демпферных зонах кварца.

Направление диффузии рассеянных примесей может изменяться в зависимости от соотношения между энергией связи E примеси в демпферной зоне и средней тепловой энергией kT , где T – температура нагрева кварца (по шкале Кельвина), k – постоянная Больцмана [8].

Если $E \gg kT$, то атомы примесей образуют устойчивые комплексы с кислородными и кремниевыми вакансиями, захватываются ими и движутся в сторону внешней поверхности демпферных зон. Этот случай благоприятный для процесса обогащения кварцевого сырья.

Если $E \ll kT$ или $E \approx kT$, то атомы примесей обладают большей подвижностью, чем атомы кремния. В этой ситуации примеси начинают двигаться навстречу потоку вакансий, т.е. внутрь кварцевого зерна. Причем атомы примесей с $E \ll kT$ первыми достигают внутреннюю границу демпферных зон, а их часть внедряется в кристаллическую структуру кварца. В результате кварцевое сырье загрязняется примесями.

Следует учитывать, что степень аморфизации различных участков демпферных зон, а также самих зон может быть разной. Находящиеся в них рассеянные примеси будут характеризоваться различными значениями E и, соответственно, вести себя по-разному в процессе термической обработки кварца. Они могут иметь неодинаковую диффузионную подвижность и перемещаться в демпферных зонах в разных направлениях.

Вид графиков на рис.3 наглядно подтверждают справедливость этого заключения. В самом деле, если бы энергии активации диффузии примесей германия или титана в демпферных зонах были постоянны, то графики зависимостей $N_{\text{Ge}}(t^{1/2})$ и $N_{\text{Ti}}(t^{1/2})$ должны были быть линейными [9] при всех температурах отжига. Фактически же для каждой из кривых мы имеем два участка.

Один из них, нелинейный, особенно четко проявляется при температуре отжига 750°C и отвечает процессу ускоренной диффузии примесей Ge и Ti в демпферных зонах кварца. В этом процессе участвуют примеси с минимальными значениями энергии связи, т.е.с $E \ll kT$.

Другой участок, линейный, имеет один и тот же угол наклона при температурах 400°C и 750°C . Он описывает процесс диффузии примесей Ge и Ti с $E \approx kT$. Действительно, концентрация примесей N , достигших внутренней границы демпферных зон и внедрившихся в кристаллическую структуру кварца за время t , может быть оценена из выражения: $N \sim a \exp(-E/kT)t^{1/2}$, где a – величина, не зависящая от температуры [9, 10]. Отсюда ясно, что графикам зависимости $N(t^{1/2})$ для различных температур отжига будут отвечать прямые с одинаковым углом наклона, если $E \approx kT$.

Установлено, что кинетика диффузии рассеянной примеси алюминия в демпферных зонах имеет свои характерные отличия. Данный факт свидетельствует об особых условиях локализации этой примеси в аморфизованных областях кварца.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Раков Л.Т., Дубинчук В.Т. Новые подходы к проведению оценки качества кварцевого сырья // Новые методы геологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. Сборник научных статей по материалам Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2009. С. 78-82.
3. 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 APIFIS. Том 1. М.: ИГЕМ, 2008. С. 30-33.
4. Крылова Г.И. Вопросы надежности идентификации форм и количественных содержаний элементов-примесей в природных кварцах // “Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья”. Материалы второго Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2007. С. 104-128.
5. Плюснина И.И. Кремнезем дисперсных систем // “Кварц•кремнезем”. Материалы Международного семинара. Сыктывкар, 2004. С. 16-17.

6. Таусон В.Л., Сапожникова А.Н., Шинкарева С.Н., Лустенберг Э.Е. Природа устойчивости несоразмерной трехмерной структурной модуляции в Прибайкальском лазурите (данные экспериментов при 550°C) // Геохимия. 2009. № 8. С. 866-881.

7. Раков Л.Т., Данилевская Л.А. Влияние метаморфизма на кристаллическую структуру кварца // «Типоморфные минералы и минеральные ассоциации – индикаторы масштабности природных и техногенных месторождений и качества руд». Материалы годичного собрания РМО. Екатеринбург, 2008. С. 170-173.

8. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.

9. Wait T.R. Theoretical treatment of the kinetic of diffusion-limited reactions // Phys. Rev. 1957. V. 107. № 2. P. 463-470.

10. Раков Л.Т. Научные основы применения структурных дефектов в кварце в качестве индикатора минералообразования: Дис. ... докт. геол.-мин. наук. М., 2007. 329 с.

МУСКОВИТОВЫЕ КВАРЦИТЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОСТОЧНАЯ ХИЗОВААРА

Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск

Учитывая тот факт, что запасы кварцевого сырья перспективных типов и выход особо чистого кварца (ОЧК) незначительны, на повестку дня встает вопрос увеличения выхода ОЧК и комплексного использования сырья. Увеличение выхода ОЧК является чисто технологической задачей, направленной на решение проблемы технологического передела кварцевого сырья различных генетических типов, основываясь на физико-химических особенностях сырья и разработке технологий обогащения кварцевого сырья для конкретных технологических типов и конкретных месторождений, позволяющих получать высокочистые кварцевые концентраты мирового уровня.

Комплексное использование сырья подразумевает вовлечение рядового по качеству жильного кварца и кварца нетрадиционных источников в промышленную отработку с использованием передовых обогатительных операций для получения новых кварцевых продуктов и, главным образом, поли- и монокристаллического кремния, что резко повышает извлекаемую ценность МСБ кварца России. Кроме того, комплексное использование кварцосодержащих пород подразумевает получение, как кварцевых концентратов различного назначения, так и различных минеральных концентратов, помимо кварцевого (мусковит, кианит, полевошпат и др.).

В качестве одного из возможных источников нетрадиционного кварцевого сырья на территории Карелии рассматриваются кварц-мусковитовые метасоматиты (мусковитовые кварциты) месторождения Восточная Хизоваара (Северная Карелия). Данное месторождение находится в Лоухском районе Карелии в 45 км от пос. Лоухи (рис. 1).

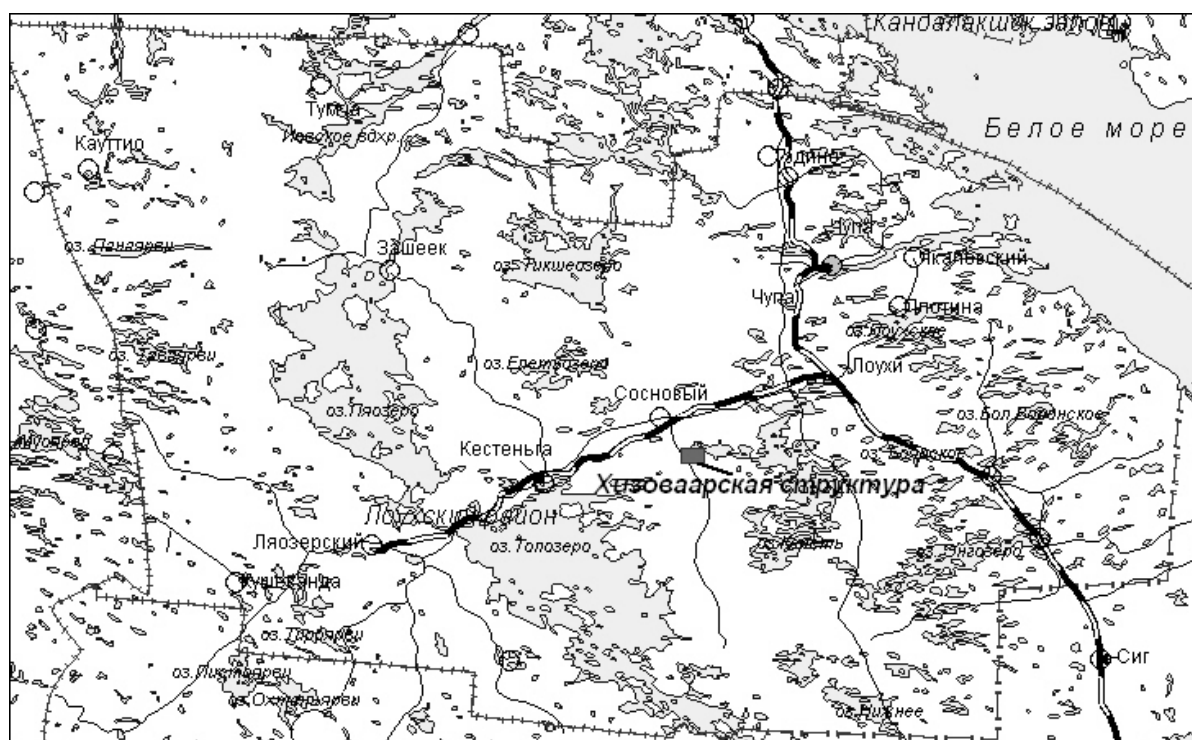


Рис. 1. Расположение месторождения Восточная Хизоваара