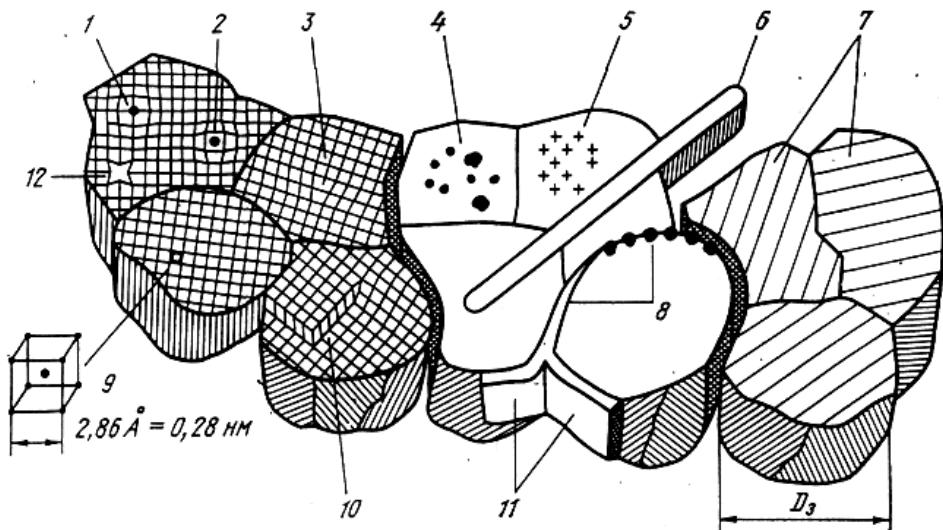


**Г**орные породы являются крайне неупорядоченными полиминеральными поликристаллическими средами. Основные составляющие элементы структуры горных пород представляют собой плотно прилегающие друг к другу кристаллы минералов, форма, размеры, ориентация, физико-механические свойства и содержание которых имеют вероятностный характер распределения. Кристаллы в горных породах, в отличие от свободно выросших, например, в пустотах (жеодах), чаще всего не имеют правильной геометрической формы и называются кристаллитами, или зернами. При этом между кристаллитами имеется сильная взаимосвязь, определяющая прочность связи по границе их срастания и дающая вклад в прочностные характеристики горной породы в целом.

В зернах всегда имеются дефекты кристаллического строения, основными из которых являются дислокации. Различают краевые и винтовые дислокации. Минералы могут растворять примесные атомы, которые как бы "встраиваются" в кристаллическую решетку минерала. Когда примесный атом занимает место основного атома в узле решетки, образуется твердый раствор замещения. Когда примесный атом встраивается между основными атомами решетки, происходит образование твердого раствора внедрения (атом в междоузлиях). В обоих случа-

ях образуются локальные искажения в строении решетки. Незанятые места в кристаллической решетке (в ее узлах), вакансии, также вызывают искажения в решетке. Любые дефекты кристаллической решетки являются местами концентрации напряжений при механическом нагружении материала и могут инициировать начало его разрушения.

Если решетка минерала содержит больше примесных атомов, чем может раствориться при данной температуре, то из такого пересыщенного твердого раствора выделяются разной степени дисперсности частицы другой минеральной фазы, которая называется фазой выделения. Когерентные выделения характеризуются сопряжением их решетки с решеткой основного минерала – матрицы. Некогерентные выделения образуют с матрицей межфазные границы с дислокациями. Фазы выделений часто наблюдаются в сульфидных минералах (в пирротине, галените, сфалерите), в ильмените, магнетите и др. Часто местом формирования фаз выделения являются границы зерен. Выделения по границам зерен могут либо образовывать сплошные оболочки вокруг зерен, либо располагаться в этих местах прерывисто. На рис. 1 представлены основные типы дефектов в полиминеральной кристаллической среде. Границы срастания зерен минеральных фаз или, просто, межзерен-



**Рис. 1. Схематическое изображение поликристаллической полиминеральной структуры горной породы:** 1, 2 – примесные (чужеродные) атомы замещения и внедрения соответственно; 3 – краевая дислокация; 4 – некогерентные выделения; 5 – когерентные выделения; 6 – минеральная фаза столбчатой формы; 7 – линии скольжения в зернах минеральной фазы (например, кальцита); 8 – дискретные выделения по границам зерна (сегрегации); 9 – пример кубической объемно-центрированной элементарной кристаллической ячейки; 10 – винтовая дислокация; 11 – пленочные выделения по границам зерен; 12 – вакансия;  $D_3$  – диаметр зерна, например, 50 мкм = 50 000 нм = 500 000 Э

ные границы представляют собой дефекты планарного типа, т. е. некоторые поверхности, являющиеся носителями структурно-механических свойств кристаллитов и разделяющие в среде две области, отличающиеся друг от друга одним или несколькими признаками: поворотом, двойниковой ориентацией, кристаллографической симметрией или химическим составом. На границе свойства сплошной среды меняются скачкообразно. Толщина границы в зависимости от ее природы может составлять от одного атомного слоя (двойниковая граница) до десятка и более межатомных расстояний.

В полиминеральных материалах между областями, составляющими собственно межзеренные границы, и объемами контактирующих зерен минера-

лов существуют различия в атомной структуре, в химическом составе, в механических и электронных свойствах, в подвижности атомов и их химической активности и др. В принципе границы представляют собой самостоятельный элемент структуры, во многом определяющий прочностные и другие свойства поликристаллической среды.

В поликристаллических средах границы зерен содержат в себе максимальное количество дефектов различного рода и, вследствие этого, представляют собой наиболее слабое звено в процессах разрушения горных пород. Кроме того, границы зерен представляют собой динамические образования и способны мигрировать, исчезать и зарождаться в процессах нагружения и разрушения твердых тел.

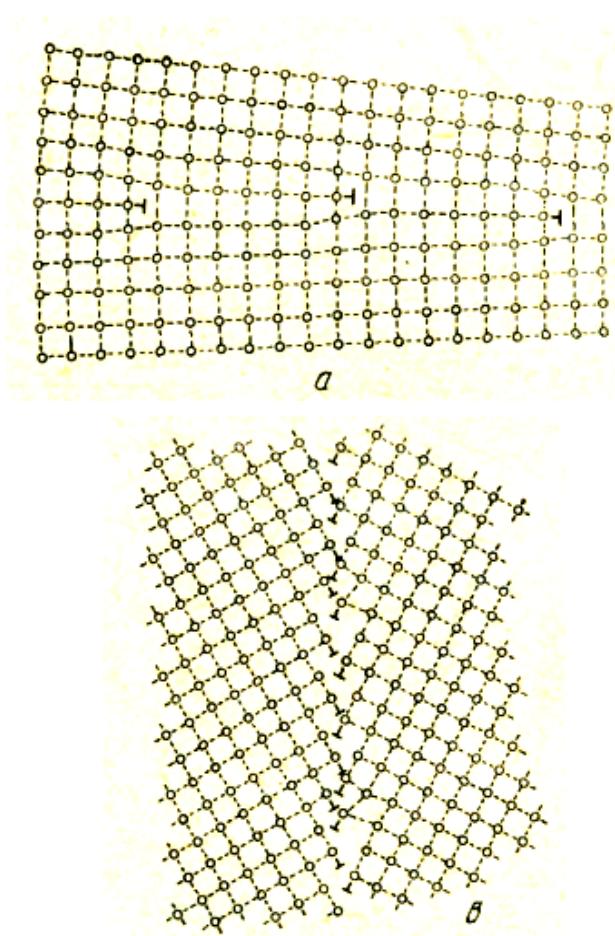
Несмотря на значительное влияние свойств межзеренных границ (МЗГ) на характер разрушения и раскрытия зерен минеральных фаз при измельчении руды, исследования МЗГ применительно к задачам технологической переработки минерального сырья практически не проводились.

В технической литературе межзеренной границей принято называть поверхность раздела двух идентичных, т. е. принадлежащих одной и той же фазе, кристаллитов. Границу между кристаллитами различных фаз называют межфазной или гетерофазной границей или просто поверхностью раздела. Мы будем считать межзеренной границей поверхность раздела двух кристаллитов как одной и той же, так и двух разных минеральных фаз. Таким образом, межзеренная граница выделяет кристаллит или, в общем случае, зерно, отличающееся от окружающих его зерен или ориентацией кристаллической решетки, или структурой и (или) химическим составом. С точки зрения раскрытия минералов при измельчении руды необходимо выделять два класса границ срастания минералов: гомофазную границу, разделяющую зерна одного минерала, и гетерофазную, разделяющую зерна разных минералов. Идеальное раскрытие минералов - это разрушение связей между зернами в руде преимущественно по гетерофазным границам. В ЕС-тестовых условиях разрушение по МЗГ происходит при выветривании горных пород, что приводит к практически полному раскрытию зерен минералов в россыпях. Техническими средствами осуществить такое раскрытие минеральных зерен без их переизмельчения весьма проблематично, <sup>Очевидно, что чаще всего невозможно</sup> что характер разрушения полиминеральной среды во многом определяется прочностными ха-

рактеристиками контактирующих зерен и границы их срастания. Рассмотрим различные варианты прочностных характеристик рудного и нерудного минералов и межзеренной границы, их разделяющей. Обозначим прочность (на сдвиг, растяжение или сжатие) рудного и нерудного минералов и границы их срастания через  $\sigma_a$ ,  $\sigma_b$  и  $\sigma_c$ , соответственно. В горной породе возможны следующие соотношения между этими прочностными характеристиками:

- 1)  $\sigma_a > \sigma_b > \sigma_c$ ;
- 2)  $\sigma_a \approx \sigma_b > \sigma_c$ ;
- 3)  $\sigma_b > \sigma_a > \sigma_c$ ;
- 4)  $\sigma_a > \sigma_c > \sigma_b$ ;
- 5)  $\sigma_a \approx \sigma_c > \sigma_b$ ;
- 6)  $\sigma_c > \sigma_a > \sigma_b$ ;
- 7)  $\sigma_c > \sigma_b > \sigma_a$ ;
- 8)  $\sigma_b \approx \sigma_c > \sigma_a$ ;
- 9)  $\sigma_a \approx \sigma_b \approx \sigma_c$ .

Наиболее благоприятными для раскрытия являются случаи 1, 2 и 3. Здесь разрушение руды при ее дезинтеграции будет происходить преимущественно по границе срастания минералов, как по наиболее слабому звену. В случаях 4 и 5 нерудные минералы будут раскрываться и измельчаться быстрее рудного минерала, а зерна последнего будут образовывать сростки с осколками зерен нерудных минералов. В случаях 6 и 7 будет преобладать транскристаллитное разрушение с образованием сростков и с опережающим раскрытием, соответственно, нерудного и рудного компонентов руды. В случае 8 будет происходить опережающее раскрытие и переизмельчение рудного минерала с образованием сростков из осколков зерен рудного минерала с зернами породообразующего минерала. В случае 9 будет происходить транскристаллитное и интеркристаллитное разрушение руды по случайным поверхностям с образованием и раскрытием зерен и сростков минералов.



**Рис. 2. Дислокационная модель симметричной границы наклона в простой кубической решетке:** а — малоугловая граница; в — высоко угловая граница

рактер развития разрушения в измельчаемом материале, и величина сил сцепления атомов в кристаллических решетках минералов и на межзеренных границах.

Разориентация кристаллических решеток на границах между контактирующими зернами является основным свойством гомофазных границ срастания минералов. Принятое в физике твердого тела деление гомофазных межзеренных границ на мало-, средне- и большеугловые отражает реальные свойства структур, связанные с нарушением периодического потенциала кристаллической решетки. Малоугловые

границы имеют дислокационную природу и являются границами двойников и блоков (субзерен). Они расположены в объеме зерна (рис. 2, а) и делят его на структурные элементы, разориентированные относительно друг друга на малый угол ( $\theta \leq 5^\circ$ ). При увеличении угла разориентации  $\theta$  происходит слияние ядер дислокаций, образующих границу субзерен, и малоугловая граница переходит в среднеугловую ( $5^\circ < \theta < 10^\circ$ ) и большеугловую при  $\theta > 10^\circ$ , являющихся типичными межзеренными границами в поликристаллах (рис. 2, б).

Характерная особенность регулярных гомофазных границ - наличие

Ввиду полиминерального состава руд, в каждой из них могут иметь место все 9 вариантов прочностных характеристик срастания минеральных зерен и, соответственно, при дроблении и измельчении руды будет проявляться как интеркристаллитное, так и транскристаллитное разрушение минералов с образованием раскрытых минеральных частиц и многочисленных сростков разнообразного минерального состава и качества.

Значительное влияние на эффективность раскрытия руды оказывают и характер вкрапленности извлекаемых минералов, и физико-механические свойства минералов, и случайный ха-

общих атомов, через которые зерна как бы прирастают друг к другу, увеличивая тем самым контактную прочность границ. Всегда есть хотя бы один общий атом, лежащий в узлах обеих решеток. Если такие атомы образуют периодическую цепочку совпадающих узлов, то возникает решетка совпадающих узлов или решетка совпадений. В этом случае между зернами существует регулярная граница, прочность которой тем выше, чем меньше период решетки совпадений. Однако на чистых (без примесей) поверхностях прочность срастания остается ниже объемной прочности зерен, поскольку число связей на границе контакта всегда меньше, чем в объеме зерен. Наиболее прочная связь, равная связи атомов в объеме зерна, возникает на границе двойников. Толщина регулярной границы обычно составляет 2-3 межатомных расстояния.

Количество дефектов несоответствия на МЗГ увеличивается с ростом угла разориентации контактирующих решеток и регулярная граница переходит в нерегулярную большеугловую границу. Большеугловые границы обладают пониженной прочностью и при разрушении поликристалла будут раскрываться в первую очередь. Кроме того, большеугловые границы из-за значительной разориентации кристаллических поверхностей подвержены микротрещинам, явлениям сегрегации и диффузии примесных атомов, что значительно ослабляет связь на такой границе. При случайной ориентировке зерен вполне регулярных границ и близких к ним в пределах до  $10 - 15^\circ$  имеется не более 6 %, все остальные границы - нерегулярные.

Гетерофазная граница возникает на контакте зерен двух разных минералов. По своим структурно-геометрическим

характеристикам она может быть регулярной, нерегулярной и эпитаксиальной. Регулярная граница может иметь место на контакте зерен минералов с одинаковым типом симметрии и при близких значениях постоянных кристаллических решеток ( $a_1 \approx a_2$ ).

Нерегулярная граница может возникать на контакте двух минералов с одним и тем же типом симметрии при различных постоянных решеток ( $a_1 \neq a_2$ ), или с различным типом симметрии. Эпитаксиальная граница имеет место при образовании закономерно

взаимно ориентированных решеток на контакте минералов. Примером эпитаксиальной границы являются срастания кварца и калиевого полевого шпата. Требование разориентации, являющееся необходимым условием существования гомофазной границы, не обязательно для гетерофазных границ.

Ширина гетерофазной границы зависит от химического состава, структуры, типа межатомных сил в контактирующих фазах, их термодинамического состояния и может составлять от нескольких межатомных расстояний до долей микрона. Так в кварце граница между  $\alpha$  и  $\beta$  модификациями состоит из массива двойниковых доменов и имеет ширину около 0,2 мкм.

Кроме контактов кристаллических минералов в горных породах имеют место срастания кристаллических минералов с аморфными и аморфными друг с другом. Весьма распространена аморфная разновидность кварца - опал, а также не являющееся минералом вулканическое стекло - обсидиан. Особой разновидностью аморфного состояния минералов являются метамиктные минералы. Прочностные характеристики аморфной и аморфно-кристаллической МЗГ могут быть высокими и соответствовать прочности контактирующих частиц. Адгезионная

связь кристаллического минерала с метамиктным всегда ослаблена из-за большого количества оборванных атомных связей.

Возникновение аморфных фаз на межфазных границах кристаллических зерен возможно из-за напряжений несоответствия решеток кристаллов по разные стороны от границы, из-за обогащения примесями границы раздела, а также в результате действия механических напряжений, возникающих в процессах дезинтеграции руды. Такая аморфная прослойка ослабляет связь по границам зерен и облегчает раскрытие минералов.

Значительное влияние на прочность адгезионной связи на МЗГ оказывают примеси посторонних атомов. Такие примеси на границах зерен называют сегрегацией (см. рис. 1, п. 8 и 11). Сегрегации изменяют химический состав поверхности на межзеренных границах и свойства последних. Выделяют равновесные и неравновесные сегрегации. Первые имеют место при стационарном равновесном состоянии среды и образуются в том случае, когда их выделение приводит к уменьшению свободной энергии тела. Для равновесных сегрегаций химический состав границ зерен может изменяться в пределах нескольких межатомных расстояний от поверхности раздела.

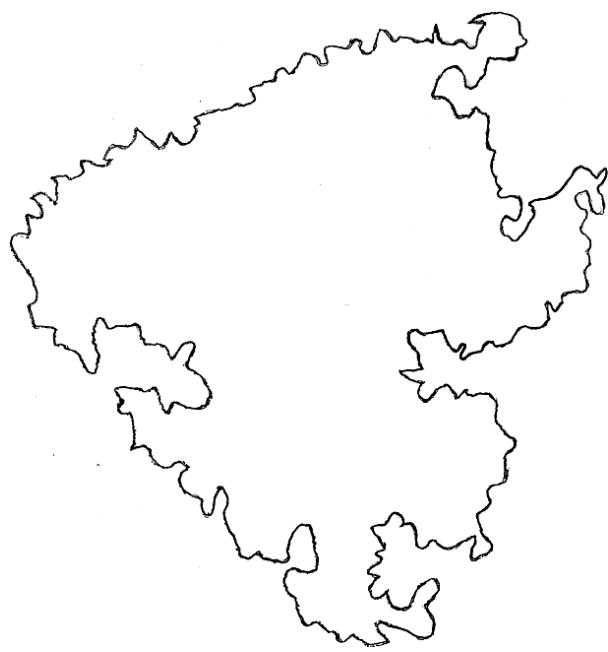
Выделение неравновесных сегрегаций происходит в результате диффузационного перераспределения элементов и выделения их на границах зерен вследствие изменения внешних условий (возникновение градиентов температуры, механических напряжений, при радиационном воздействии и т. д.). При неравновесной сегрегации возможно образование обогащенной пограничной области шириной до нескольких микрон. Такие области мо-

гут возникать при образовании потоков вакансий и увлечении ими атомов растворенных примесей в приграничную зону кристаллитов.

В минералах сегрегации обычно снижают прочность и повышают хрупкость межзеренных границ, что способствует раскрытию ценных компонентов в процессах рудоподготовки. Снижение прочности межзеренной границы могут вызывать также окисные пленки, которые не являются сегрегациями, а представляют собой самостоятельные кристаллические образования на поверхности зерен окисляющихся минералов. Особенно часто такие пленки образуются в зонах окисления руд цветных металлов. На рис. 1 схематически показаны некоторые из перечисленных выше типов межзеренных границ.

Энергия адгезии зерен минеральных фаз по межзеренной границе практически всегда ниже энергии связи между атомами в объеме зерен. Косвенной характеристикой прочности связи минералов по границам зерен может служить их твердость, так как твердость определяется энергией слабейшей связи между атомами. Твердость является универсальной интегральной характеристикой физико-механических свойств минералов, определяющей меру сопротивления их разрушению и связана с такими свойствами минералов, как прочность, упругость, пластичность, энергия кристаллической решетки и др. Поэтому из двух контактирующих минералов прочность их связи по границе срастания будет определяться меньшим твердым минералом.

Минералы, состоящие из тяжелых металлов, в частности золота, серебра, меди, висмута, ртути и свинца, обладают твердостью, редко превышающей 3 по Моосу. Для этих мине-



**Рис. 3. Извилистая форма границы зерна пирохлора в редкометалльной руде месторождения Катуга**

дополнительных затрат энергии по сравнению с интеркристаллитным разрушением. Но в любом варианте, независимо от типа и свойств границ срастания минералов, межзеренные границы являются статистически наиболее вероятным элементом структуры, по которому развивается

разрушение и раскрытие минеральных разностей в процессах дезинтеграции минерального сырья.

В таблице представлена классификация межзеренных границ по прочностным характеристикам с учетом структурных параметров и твердости контактирующих минералов. Из приведенных в таблице гетерофазных межзеренных границ в рудах наиболее распространены нерегулярная и сегрегационная. Неравновесная диффузионная граница характерна для минералов зон контактowego метасоматизма и метаморфизма и возникает в условиях термодинамического неравновесия контактирующих минералов, когда имеют место диффузионные потоки атомов через межзеренные границы. Между кристаллитами с такой границей образуется сильная связь [1]. Метамиктная граница возникает на контакте минералов, содержащих радиоактивные элементы. Связь на такой границе весьма слабая.

ралов связь по границам срастания с другими минералами будет слабой. Пониженнную прочность связи по МЗГ будут иметь большинство сульфидов, сульфосолей, сульфатов, карбонатов, галоидов, фосфатов и водных минералов, твердость которых сравнительно низкая - менее 5.

Определенное влияние на прочностные характеристики МЗГ оказывают и морфологические параметры поверхностей контакта зерен. При наличии простых гладких поверхностей срастания разрушение по МЗГ происходит при более низких напряжениях, чем в случае сложных извилистых границ, когда даже при низких значениях энергии адгезии возможно прочное механическое сцепление зерен за счет образования "захватов" или "замков" (рис. 3). Это так называемая структурная связь минералов [1]. В таких случаях разделение зерен возможно только путем транскристаллитного разрушения, которое требует

**Классификация границ срастания минералов по структурным характеристикам и прочности связи на границе**

Структурная характеристика границы	Тип симметрии; параметр решетки $a$ ; характеристика границы	Прочность связи на границе
<b>ГЕТЕРОФАЗНАЯ ГРАНИЦА</b>		
Регулярная	Одинаковый; $a_1 \approx a_2$	
Нерегулярная	Одинаковый или различный; $a_1 \neq a_2$	
Эпитаксиальная	Взаимно ориентированный при небольшом или значительном различии химических составов и структур	Близка к прочности менее прочного минерала
Диффузионная	Одинаковый или различный; $a_1 \neq a_2$	
Аморфно-кристаллическая	Неупорядоченная	
Аморфная	Неупорядоченная	Равна прочности менее прочного минерала или ослаблена
Метамиктная	Радиационно-неупорядоченная	Слабая
Сегрегационная	С примесями посторонних фаз	Ослабленная, с высокой хрупкостью
<b>ГОМОФАЗНАЯ ГРАНИЦА</b>		
Малоугловая, $\theta \leq 5^\circ$	Граница двойников и блоков	Близка к прочности кристаллитов
Среднеугловая, $5^\circ < \theta \leq 10^\circ$	Типичная межзеренная	Ниже прочности кристаллитов
Большеугловая, $\theta > 10^\circ$	Нарушенная, с высокой плотностью дефектов	Существенно ниже прочности кристаллитов
Сегрегационная	С примесями	Ослабленная, с высокой хрупкостью
Метамиктная	Радиационно-неупорядоченная	Слабая

ционные границы. Энергия связи атомов на малоугловой и двойниковой границах практически равна энергии связи атомов в кристаллической решетке. На средне- и особенно большеугловых границах срастания энергия связи атомов значительно меньше, чем в объеме зерен за счет дефектов и увеличения расстояния между атомами граничных поверхностей кристаллитов. Энергия связи на сегрегационной гомофазной границе практически всегда меньше, а часто существенно меньше, чем в объеме зерен. Среди всех типов гомофазных границ сегрегационная и метамиктная границы имеют наиболее низкую прочность и высокую хрупкость.

Таким образом, в поликристаллических средах границы между зернами имеют определенные физико-механические, химические и электрические свойства и являются самостоятельным элементом структуры материала, во многом определяющим его свойства в целом. Так границы зерен дают основной вклад в прочностные характеристики поликристаллических материалов и обуславливают значительно более низкую их прочность по сравнению с теоретической. Вследствие этого раскрытие зерен минеральных фаз в процессах дезинтеграции минерального сырья происходит преимущественно по границам срастания.

---

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Протасов Ю.И. Разрушение горных пород. — М.: МГТУ, 1995.—453 с. **ГИАБ**

---

***Коротко об авторе***

---

Смольяков А.Р. – Московский государственный горный университет.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 4 симпозиума «Неделя горняка-2007». Рецензент д-р техн. наук, проф. В.М. Авдохин.