

УДК 66.974.434

## КВАРЦЕВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ ИЗ КВАРЦИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА

© 2017 г. А. П. Жабоедов\*, А. И. Непомнящих, О. Н. Соломеин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А.П. Виноградова  
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск

\*E-mail: rover2808@yandex.ru

Представлены результаты изучения кварцитов месторождения Бурал-Сардык Прибайкальской кварцевой провинции, которые являются потенциальным источником кварцевого сырья. Дана краткая характеристика наиболее перспективных кварцитов месторождения. Определено влияние термической обработки на глубину химического обогащения. Показана потенциальная возможность использования кварцитов для получения кварцевого концентрата.

DOI: 10.7868/S0367676517090137

### ВВЕДЕНИЕ

Кварцевые концентраты в зависимости от физико-химических свойств применяются в таких областях как полупроводниковая, светотехническая, волоконно-оптическая, оптическая, стекло специального назначения, научные инструменты и другое [1].

Наиболее жёсткие технические требования предъявляются к кварцевому концентрату, применяемому для получения прозрачного кварцевого стекла. Требования к качеству конечной кварцевой продукции сведены в определенные технические условия – ТУ 5726-002-1149665-97.

Самым известным в настоящее время производителем особо чистого кварца (ОЧК) является американская компания Юнимин и ее продукт “Йота” (High Purity Quartz Iota (I-Q), UNIMIN, USA). Этот производитель считается почти полным монополистом на рынке особо чистого кварца (около 70% потребителей выбирают эту марку). В связи с этим технологические характеристики этого продукта являются эталонными.

Традиционно для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты используются жильные разновидности кварца различных геолого-генетических типов [2]. Как правило, жилы имеют небольшие запасы и неоднородны по химическому составу. В отличие от жильных разновидностей кварца, кварциты Восточного Саяна обладают высокой степенью однородности и высокой чистотой [3, 4].

Целью настоящей работы является исследование кварцитов месторождения Бурал-Сардык, как нетрадиционного кварцевого сырья для получения кварцевых концентратов, а также разработка

процессов получения особо чистого кварцевого концентрата.

### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бурал-Сардыкское месторождение приурочено к кремнисто-карбонатным породам иркутской свиты, слагающим одну из чешуй надвига. Основной промышленный интерес представляют участки переработки осадочно-метаморфогенных кремневидных темных микрокварцитов, где формируются осветленные новообразования – “суперкварциты”, отличающиеся практически полной мономинеральностью и повышенной химической чистотой [3, 4].

При традиционных микроскопических исследованиях в суперкварцитах были выявлены включения углистого вещества, которое прослеживается по трещинам и точно по межзерненным границам. Кроме того, наблюдаются флюидные включения (газово-жидкие включения), приуроченные либо к зонам роста, либо к трещинам хрупкой деформации. В кварцитах выявлены единичные включения ряда самостоятельных минеральных фаз: дикирит, алунит, пирит, мусковит [5].

### МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Элементный состав определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Метод определения основан на предварительном концентрировании примесей путем удаления основного элемента – кремния в виде тетрафторида, получении раствора примесей в азотной кислоте и последующем измерении интенсивности ионного тока (или количества импульсов в единицу времени), возникающего при ионизации

полученного раствора в индуктивно-связанной плазме масс-спектрометра [6].

Газово-жидкие включения изучены методом кинетической термодесорбционной масс-спектрометрии с количественным анализом потоков веществ, выделяющихся в высокий вакуум при прогреве образца определенной степени дисперсности от комнатной температуры до 1400 °С в ступенчатом режиме нагрева.

Фазовый состав кварцитов определяли методом рентгенофазового анализа. Для проведения количественного рентгенофазового анализа была использована программа EVA из пакета программного обеспечения DIFRAC.PLUS компании Bruker. Для определения весового процентного содержания кварца и кристобалита в образце использовалась база структурных данных. Исследования проводились на дифрактометре D8 Advance на  $Cu K_{\alpha}$ -излучении, зеркало Геббея,  $V=40$  кВ,  $I=40$  мА методом порошка.

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ  
В КВАРЦИТЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БУРАЛ-  
САРДЫК МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ  
МЕТОДОМ**

Измерения были проведены В.А. Крейсбергом в МГУ им. М.В. Ломоносова на химическом факультете. Было выполнено количественное масс-спектрометрическое определение содержания газово-жидких и газообразующих примесей в девяти образцах крупки кварцита месторождения Бурал-Сардык. В табл. 1 приведены результаты исследования пяти образцов.

1. Образец 78/1, суперкварцит ручной рудоразработки, кусок 5–25 мм обработан в растворе 10%-ной соляной кислоты в течение 1 ч при комнатной температуре, без термодробления, после истирания выделена фракция 174–450 мкм.

2. Образец 78/2, суперкварцит ручной рудоразработки, кусок 5–25 мм обработан в растворе 10%-ной соляной кислоты в течение 1 ч при комнатной температуре, без термодробления, после истирания выделена фракция 450–800 мкм.

3. Образец 124/с, кварцит мелкозернистый ручной рудоразработки, кусок 5–25 мм обработан в растворе 10%-ной соляной кислоты в течение 1 ч при комнатной температуре, без термодробления, после истирания выделена фракция 174–450 мкм.

4. Образец 80/1, суперкварцит ручной рудоразработки, кусок 5–25 мм обработан в растворе 10%-ной соляной кислоты в течение 1 ч при комнатной температуре, термодробление при температуре 900 °С в течение 30 мин, после истирания выделена фракция 174–450 мкм.

5. Образец 116/1, суперкварцит ручной рудоразработки, кусок 5–25 мм обработан в растворе 10%-ной соляной кислоты в течение 1 ч при комнатной температуре, термодробление при температуре 900 °С в течение 2 ч, после истирания выделена фракция 450–800 мкм, далее прокалка в среде аргона при давлении 1.25 атм. при температуре 1455 °С в течение 9 ч, спекшаяся часть легко разрушается пестиком, после истирания выделена фракция 174–450 мкм. Содержание кристобалита – 91%.

В табл. 1 даны величины выделения воды при разных температурах ступенчатого нагрева, а также количество низкотемпературной формы воды, уходящей за счет декрепитации и поверхностного дегидроксидирования, и количество

**Таблица 1.** Содержание основных примесей в газово-жидких включениях, ppm

Образец	H <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>	CO	C <sub>x</sub> H <sub>x</sub>	ΣC	H <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>
	< 600 °С	> 600 °С	Всего								
Кыштымское, жила 175, исходный [7]	56	9.7	65.7	146.2	41.7	13.5	70.4	3.62	0.02	0.09	0.15
Кыштымское, жила 175, обогащенный [7]	4.6	9.2	13.8	1.6	3	1.1	2.6	0.24	0	0	0
Суперкварцит 78/1	58.2	65.7	123.9	2.4	9.4	3.7	7.9	0.21	1.87	0.78	0.15
Суперкварцит 78/2	44.5	50	94.5	1.6	5.5	1.0	3.7	0.04	1.84	0.55	0.21
Мелкозернистый кварцит 124/с	77.9	77.0	154.9	4.3	6.9	3.8	7.4	0.28	0.32	0.09	0.04
Суперкварцит 80/1	11.1	27.8	38.9	1.3	3.6	3.0	4.5	0.10	0.02	0.16	0.01
Суперкварцит 116/1	42.0	3.9	45.9	0.4	4.4	4.8	6.2	0.05	0.02	0.01	0.00
Iota-standart фирмы "Unimin"	18.6	17.2	35.8	1.3	4.5	3.9	5.7	0.51	0.21	0.01	0.03

высокотемпературной формы воды, диффундирующей из структуры при высоких температурах (начиная с 600 °С). Количество воды, выделяющееся при температурах выше 1400 °С, рассчитано по аппроксимации кинетики выделения воды при 1400 °С. Содержание двух форм воды (низкотемпературной и высокотемпературной) в табл. 1 рассчитано с учетом поправки на частичное перекрывание разных форм воды при температурах 600–800 °С и соответствует более точному компьютерному разделению этих двух форм. Также приведены результаты анализа ранее исследованных образцов эталонной кварцевой крупки кварца фирмы “Юнимин”.

Кварцевые концентраты по содержанию высокотемпературной формы воды можно подразделить на 5 групп: 0-я группа – до 20 ppm (мкг · г<sup>-1</sup>) воды (ppm – *parts per million by mass*), 1-я группа – от 20 до 40 ppm воды, 2-я группа – от 40 до 80 ppm воды, 3-я группа – от 80 до 150 ppm воды и 4-я группа – выше 150 ppm воды. Из сырья первых четырех групп (с 0-й по 3-ю) можно получать качественное кварцевое стекло для разных целей, варьируя методы наплава [7].

По содержанию высокотемпературной формы воды исследованные образцы крупки кварцитов месторождения Бурал-Сардык относятся к 0-й группе качества (прокаленный кристобалитизированный образец суперкварцита 116/1); к 1-й группе (образец термодробленного суперкварцита 80/1); к 2-й группе качества (нетермодробленные образцы мелкозернистого и суперкварцита 78/1, 78/2, 124/с).

По содержанию “высокотемпературной” воды кристобалитизированный образец суперкварцита 116/1 превосходит эталонные образцы кварца фирмы Юнимин и кварцевый концентрат Кыштымского ГОКа (табл. 1).

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Изучение характеристик фазовых переходов является важным этапом при разработке процессов получения кварцевого концентрата. Вследствие изменений параметров кристаллической решетки при температуре фазовых переходов происходит активное вскрытие газовой-жидких включений.

Первым фазовым переходом, наблюдаемым в кварцитах месторождения Бурал-Сардык, является переход низкотемпературного  $\alpha$ -кварца в высокотемпературный  $\beta$ -кварц, наблюдаемый при 574 °С. Температура фазового перехода определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. При переходе  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -кварц происходит изменение угла связи Si–O–Si, вследствие чего происходит увеличение удельного объема (порядка

4%), которое сопровождается увеличением структурных каналов, что приводит к частичному разрушению монолитных блоков исходного сырья. Переход  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -кварц используется при термодроблении. По результатам количественного исследования газовой-жидких включений в кварците месторождения Бурал-Сардык масс-спектрометрическим методом можно сделать вывод, что процесс термодробления в кварцитах месторождения Бурал-Сардык сопровождается не только снижением прочности материала, но и высвобождением низко- и высокотемпературной воды (табл. 1). В кварцитах, прошедших термодробление при переходе  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -кварц, снижается концентрация низкотемпературной воды более чем в 5 раз, а концентрация высокотемпературной – более чем в 2 раза.

Вторым фазовым переходом, наблюдаемым в кварцитах месторождения Бурал-Сардык, является переход  $\beta$ -кварц –  $\alpha$ -кристобалит. Во время данного перехода происходит увеличение удельного объема (около 8%) за счет увеличения структурных каналов, которое сопровождается вскрытием газовой-жидких флюидных включений [8]. На основе рентгенофазового анализа было установлено, что ни один из видов кварцитов месторождения Бурал-Сардык не образует фазу тридимита. Процесс кристобалитизации в кварцитах месторождения Бурал-Сардык при данных температурах на воздухе проходит медленно, что является характерным для молочно-белых кварцитов. Наиболее оптимальным температурным интервалом для обработки кварцевого сырья при получении кристобалита является 1650–1700 °С [9]. Поскольку переход кварц–кристобалит является реконструктивным, данный переход имеет высокую энергию активации и протекает медленно (анализы выполнены А.Н. Сапожниковым).

Как видно из данных, представленных в табл. 2, кинетика перехода зависит от температуры и состава исходного материала, наиболее эффективно в стадию кристобалита переходит мелкозернистый кварцит [10].

## ПОЛУЧЕНИЕ КВАРЦЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

При разработке процессов получения кварцевого концентрата из кварцитов Бурал-Сардык учитывались текстурные параметры и физико-химические свойства кварцитов. По результатам традиционных оптико-микроскопических исследований и элементного анализа было установлено, что кварциты месторождения Бурал-Сардык практически полностью мономинеральны и состоят из кварца более чем на 99.99%. В связи с этим этап флотации при получении кварцевого концентрата из кварцитов месторождения Бурал-Сардык был нами исключен.

Таблица 2. Температуры и кинетика фазового перехода кварц–кристобалит, %

Тип кварца	60 мин		90 мин		180 мин	
	1400 °С					
	фаза кварца	фаза кристобалита	фаза кварца	фаза кристобалита	фаза кварца	фаза кристобалита
Мелкозернистый кварцит	97	3	96	4	96	4
Суперкварцит	99	1	97	3	96	4
1450 °С						
Мелкозернистый кварцит	91	9	84	16	46	54
Суперкварцит	–	–	98	2	75	25
1500 °С						
Мелкозернистый кварцит	60	40	57	43	9	91
Суперкварцит	98	2	79	21	73	27
1550 °С						
Мелкозернистый кварцит	21	79	11	89	6	94
Суперкварцит	75	5	55	45	–	–

Для оценки воздействия кислот на глубину химического обогащения были выбраны сильные минеральные кислоты (соляная, азотная, плавиковая), а также сильная органическая щавелевая кислота. Исследовали как воздействие отдельных кислот при различных концентрациях на кварциты, так и их различных смесей. Все реакционные смеси кислот готовили на деионизированной воде.

Режимы обогащения обрабатывали на мелкозернистом кварците этого же месторождения. Отличия мелкозернистых и суперкварцитов заключаются в размере зерна и концентрации примесей.

Обогащение мелкозернистого кварцита производилось по следующей схеме:

1) промывка куска в дистиллированной воде с последующим визуальным контролем;

2) дробление кусков в кварцевой ступке до размера 5–8 мм;

3) истирание в механической кварцевой ступке фирмы Fritsch в течение 15 минут;

4) классификация измельченного материала с использованием сит с капроновой сеткой, выделение рабочей фракции крупностью +174–450 мкм;

5) промывка полученной крупки +174–450 мкм в деионизированной воде;

6) сушка в вакуумном сушильном шкафу;

7) химическое обогащение рабочей фракции в растворах кислот при температуре 60–70 °С, продолжительность 2 часа.

Результаты исследования представлены в табл. 3. (1–10% щавелевая кислота (ч.д.а.) при комнатной температуре, продолжительность выдержки 16 часов; 2–5% щавелевая кислота (х.ч.), нейтрализация деионизированной водой, повторное химическое обогащение в растворе 10% HNO<sub>3</sub> (ос.ч.); 3–10% HNO<sub>3</sub> (ос.ч.); 4 – смесь 10% HCl (ос.ч.) : 10% HNO<sub>3</sub> (ос.ч.) в соотношении 3 : 1; 5 – смесь 10% HCl : 10% HNO<sub>3</sub> в соотношении 3 : 1 (кислоты дополнительно очищены перегонкой); 6 – смеси 20% HCl (ос.ч.) : 20% HNO<sub>3</sub> (ос.ч.) в соотношении 3 : 17–10% HNO<sub>3</sub> (ос.ч.); 7 – смесь 10% HNO<sub>3</sub> (ос.ч.) : 10% HF (ос.ч.) в соотношении 1 : 1; 8 – смесь 5% щавелевая кислота (ч.д.а.): 10% HF (ос.ч.) в соотношении 1 : 1; 9 – смесь 10% HCl (ос.ч.) : 10% HF (ос.ч.) : 10% HNO<sub>3</sub> (ос.ч.) в соотношении 3 : 1 : 1; 10 – смесь 20% HCl (ос.ч.) : 20% HF(ос.ч.) в соотношении 3 : 1).

По данным табл. 3 видно, что использование плавиковой кислоты в реакционных смесях при химическом обогащении кварцитов значительно снижает общую концентрацию примесных элементов по сравнению с процессами без применения плавиковой кислоты. Наиболее значительно при этом уменьшаются массовые доли алюминия, магния и калия. Без применения плавиковой кислоты удалось снизить общее содержание примесей на 31 ррт или на 27% в случае последовательной обработки кварцита растворами щавелевой и азотной кислот. При использовании плавиковой кислоты общее содержание примесей в лучшем случае

**Таблица 3.** Результаты обогащения кварцита мелкозернистого

Аналит	Исходная проба	Массовая доля аналита, · 10 <sup>-4</sup> % (ppm)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe	7.1	2.0	1.44	2.1	1.70	1.83	1.3	0.73	1.38	0.80	0.6
Al	65.9	67.2	51.5	51.9	53.0	59.4	55.2	9.3	9.5	8.9	9.3
Ti	2.4	2.5	2.2	2.5	1.7	1.5	1.4	1.5	1.6	2.4	1.1
Ca	4.6	3.0	1.8	2.1	2.0	2.0	2.1	1.7	2.6	1.5	1.3
Mg	4.4	3.5	2.8	3.2	3.1	3.2	3.8	1.4	1.5	1.3	1.3
Cu	0.16	0.14	0.08	0.15	0.10	0.10	0.09	0.51	0.08	0,2	0,12
Mn	0.090	0.018	0.013	0.018	0.015	0.010	0.010	0.006	0.006	0.008	0.004
Na	5.9	6.2	6.0	6.3	5.0	6.3	5.4	4.1	3.9	3.9	4.0
K	23.9	23.7	17.7	20.4	17.8	19.4	18.0	2.5	2.4	2.2	2.3
Li	0.14	0.15	0.13	0.14	0.15	0.15	0.14	0.15	0.14	0.15	0.14
Сумма	114.6	108.4	83.7	88.8	84.6	93.9	87.4	21.9	23.1	21.3	20.2
P	1.0	0.8	0.8	0.6	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.5	0.5
B	0.23	0.23	0.21	0.23	0.23	0.22	0.29	0.21	0.20	0.18	0.18
Сумма	115.8	109.4	84.7	89.6	85.6	94.9	88.4	22.8	24.1	22.0	20.8

**Таблица 4.** Массовые доли примесей в кварцевых концентратах, ppm

Аналит	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10	P	B
Исходный	6	27	1.7	0.8	1	0.17	0.02	3.5	6.3	0.13	46.6	0.2	0.2
После ХО	0.9	4.5	0.8	0.4	0.2	0.14	0.005	2.5	0.5	0.12	10.1	0.1	0.18
Прокалка в Ag 1450 °С + ХО	1.1	4	0.6	0.4	0.2	0.18	0.006	0.2	0.3	0.18	7.2	0.1	0.16
ЮТА-4	0.3	8	1.4	0.7	0.07	0.004	0.01	1	0.4	0,2	12.09	0.1	0.05

(смесь 20% HCl : 20% HF в соотношении 3 : 1) уменьшилось на 94 ppm или на 82%.

Результатом исследования стала технологическая схема, включающая в себя следующие процессы: дробление куска до фракции – 25 мм; классификация куска до фракции +5–25 мм; химическое травление куска HCl – 10%; сушка куска; термодробление; истирание; классификация крупки до фракции +174–450 мкм; химическое обогащение 20% HCl : 10% HF Ж/Т 2 : 1; сушка кварцевой крупки; контроль качества кварцевого концентрата; упаковка. Вторая стадия процессов включала прокалку кварцевого концентрата до температуры 1450 °С и последующее химическое обогащение и сушку.

Результаты обогащения суперкварцитов (технолог – О.Н. Соломеин, анализы выполнены В.Ю. Пономаревой) представлены в табл. 4. Как

видно из таблицы, суммарное содержание десяти регламентируемых примесей в полученных концентратах первой стадии обогащения составляет 10 ppm, а после второй стадии – 7 ppm. Можно констатировать, что при высокотемпературной прокалке происходит вскрытие флюидных включений, и Na выходит на поверхность, последующие химическое обогащение позволяет снизить его концентрацию до 0.2 ppm, что в 5 раз меньше, чем в крупке компании Юнимин ЮТА-4.

## ВЫВОДЫ

Переход низкотемпературного α-кварца в высокотемпературный β-кварц при термодроблении позволяет не только снизить прочность кварца, но частично высвободить низкотемпературную и высокотемпературную воду. Высокотемпературная

прокалка при температуре начала перехода  $\beta$ -кварц –  $\alpha$ -кristобалит, за счет изменения параметров кристаллической решетки позволяет вскрыть флюидные газо-жидкие включения.

В результате работы можно констатировать, что при простой схеме глубокого обогащения нетрадиционного сырья кварцитов месторождения Бурал-Сардык, даже без этапа флотации удалось получить кварцевые концентраты ультравысокой чистоты на уровне ЮТА-4.

Работа выполнена при использовании научного оборудования ЦКП “Изотопных и геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов Е.М., Быдтаева Н.Г., Бурьянов Ю.И. и др. // Разведка и охрана недр. 2015. № 9. С. 57.
2. Аксенов Е.М., Васильев Н.Г. // Разведка и охрана недр. 2012. № 5. С. 24.
3. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. // Докл. академии наук. 2003. Т. 390. № 2. С. 219.
4. Федоров А.М., Макрыгина В.А., Будяк А.Е., Непомнящих А.И. // Докл. академии наук. 2012. Т. 442. № 2. С. 244.
5. Непомнящих А.И., Демина Т.В., Жабоедов А.П. и др. Промышленные минералы. Казань, 2015. С. 162.
6. Сокольникова Ю.В., Васильева И.Е. // Вестн. Иркутского гос. техн. ун-та. 2012. № 1 (60) С. 119.
7. Крейсберг В.А., Ракчеев В.П., Серых Н.М., Борисов Л.А. // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 12.
8. Способ очистки кварца: пат. 2220117 Российская Федерация: МПК<sup>7</sup> С03С1/02/ Исаев В.А., Орешников Н.Г.; патентообладатель Московский государственный горный университет; заявка 2002118859/03, 17.07.2002; опубликовано 27.12.2003.
9. Исаев В.А. // Горный информ.-аналит. бюлл. М.: МГГУ. 1997. № 5. С. 95.
10. Жабоедов А.П., Непомнящих А.И., Середкин Е.А. // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 4. С. 57.