

© Непомнящих А. И.* , Демина Т. В.* , Жабоедов А. П.* , Елисеев И. А.* ,
Лесников П. А.** , Лесников А. К.** , Паклин А. С.* , Романов В. С.*** ,
Сапожников А. Н.* , Сокольникова Ю. В.* , Федоров А. М.** ,
Шалаев А. А.* , Шендрик Р. Ю.*

ОПТИЧЕСКОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО НА ОСНОВЕ СУПЕРКВАРЦИТОВ ВОСТОЧНЫХ САЯН

* Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН,
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а,
e-mail: ainer@igc.irk.ru

** ООО «НПФ «Кварцевое стекло»,
Россия, 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, 36, корп. 1

*** ЗАО «Кварцевые материалы»,
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а

Представлены результаты исследования высокочистых кварцитов Восточных Саян на примере месторождения Бурал-Сардык, получения из них особочистых кварцевых концентратов и наплава кварцевого стекла вакуумно-компрессионным методом. Разработана схема их обогащения. Приведены характеристики кварцевых концентратов и кварцевого стекла на их основе.

Ключевые слова: кварц, кварциты, суперкварциты, кристаллизация, кварцевое стекло, кварцевая керамика.

Введение. Природное кварцевое сырье является главным источником получения высокочистых кварцевых концентратов для производства прозрачного кварцевого стекла и кварцевой керамики. Традиционно для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты используются горный хрусталь и жильные разновидности кварца различных геологопромышленных типов [1]. Как правило, жилы имеют небольшие запасы и характеризуются высокой степенью неоднородности. В связи с увеличением потребности в высококачественном сырье, истощением запасов традиционных месторождений, в особенности горного хрусталя, актуальна задача оценки качества и перспектив использования в промышленности кварцевых пород [2]. В отличие от жильных разновидностей кварца, кварциты Восточных Саян обладают высокой степенью однородности и высокой степенью чистоты [3, 4]. Приводимые в работе результаты основываются на изучении кварцитов месторождения Бурал-Сардык.

Месторождение Бурал-Сардык расположено в северо-западной части Гарганской глыбы [3, 4]. Выход ее фундамента находится в восточном секторе Тувино-Монгольского микроконтинента, примыкающего к Сибирскому кратону вдоль Главного Саянского разлома. Основание Гарганской глыбы сложено гнейсами, плагиомигматитами, гнейсотоналитами и амфиболитами с возрастом по U-Pb методу 2.7 млрд лет. Фундамент глыбы перекрыт сланцевокремнистокарбонатным чехлом. Его нижняя,

продуктивная на высокочистые кварциты, пачка сложена неопротерозойскими карбонат-кварцитовыми отложениями иркутской свиты, широко развитой в северном и северо-западном обрамлении ядра глыбы. На восточном и юго-восточном флангах глыбы продуктивный кварцитовый слой выклинивается. Чехол глыбы с запада, севера и востока обрамлен офиолитами неопротерозойского возраста. Офиолитовый комплекс сложен гарцбургитами и дунитами, вебстеритами и ортопироксенитами, комплексом параллельных даек, массивными, шаровыми лавами и представляет собой эродированный аллохтон, надвинутый на глыбу с северо-востока в современных координатах. К юго-западу от участка месторождения Бурал-Сардык и к северо-востоку от участка проявления Урда-Гарган выделяется Гарганский надсубдукционный гранитоидный массив сумсунурского комплекса (возраст, определенный U-Pb методом, — 790 млн лет). Гранитоиды сумсунурского комплекса прорывают фундамент Гарганской глыбы, кварцитовый комплекс чехла и офиолитовый покров [5].

Характеристика кварцитов. Визуально высокочистые разновидности кварцитов месторождения Бурал-Сардык, названные ранее суперкварцитами [3], представляют собой мономинеральную породу белого цвета с порфировидной структурой. На фоне тонкозернистой (рис 1, а) или мелкозернистой (рис. 1, б) молочно-белой основной массы выделяются прозрачные бесцветные удлиненные зерна кварца размерами до 3 мм. Они ориентированы либо субпараллельно, либо не имеют четкой ориентировки. Минералого-петрографические исследования показали наличие двух генераций кварца: реликтовый (1-й генерации) и новообразованный (2-й генерации).

Кварц 1-й генерации — это крупные (до 3 мм) удлиненные зерна, для которых характерно блочно-волнистое погасание и наличие трещин, связанных с пластической и хрупкой деформацией соответственно. Для зерен реликтового кварца характерны зазубренные границы и присутствие мелкодисперсного графита, развивающегося по трещинам и по межзеренным границам. Кроме того, в кварце присутствуют первичные газовой-жидкие включения (ГЖВ), приуроченные к зонам роста, либо вторичные, приуроченные к залеченным трещинам. Кварц 2-й генерации — это мелкие (от 0.01 до 0.1 мм) зерна без следов пластической и хрупкой деформаций. Такой кварц развивается вдоль границ зерен реликтового кварца и в областях развития трещин, часто расчленяя исходные зерна кварца. В кварцитах месторождения Бурал-Сардык выявлены включения ряда минеральных фаз: диккита, алунита, пирита, мусковита.

Экспериментальная часть. Определение содержания летучих компонентов в суперкварците проводили методом кинетической термодесорбционной масс-спектрометрии с количественным анализом потоков веществ, выделяющихся в высокий вакуум при прогревании образца определенной степени дисперсности от комнатной температуры до 1400 °С в ступенчатом режиме нагревания. Образцы готовили в виде кварцевой крупки гранулометрического состава 174—450 мкм. Схема пробоподготовки для термодесорбционной масс-спектрометрии включает следующие процессы: ручное дробление куска до фракции 50 мм, промывка куска, дробление куска в щековой дробилке с использованием карбидовольфрамовых щек до фракции 25 мм, классифицирование до фракции 5—25 мм, химическое травление куска 10%-м раствором HCl, высушивание куска, термодробление, ручное дробление в кварцевой ступке до фракции 5 мкм, истирание в кварцевом истирателе, выделение фракции 174—450 мкм. Были проанализированы образцы, подготовленные с этапом термодробления и без него. Измерения кинетики выхода и состава летучих компонентов выполнены В. А. Крейсбергом в Лаборатории кафедры физической химии химфака МГУ. Исследуемый измельченный образец загружали в ампулу из отожженного кварцевого стекла и вакуумировали в течение 1 сут. Все слабо связанные, физически адсорбированные на поверхности примеси удаляли в высоком вакууме (10^{-7} — 10^{-8} Торр) до начала масс-спектрометрического отжига. При последующем ступен-

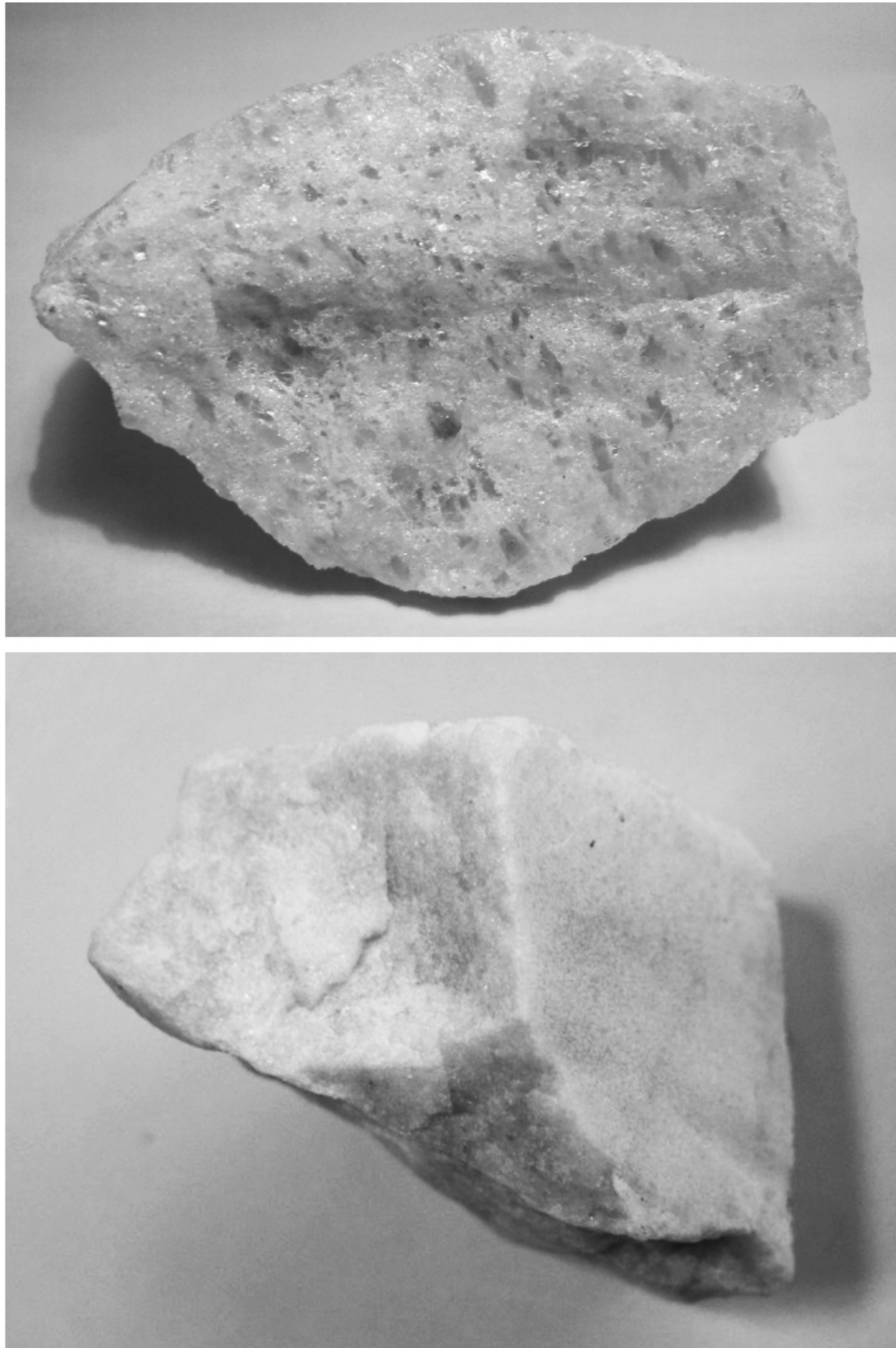


Рис. 1. Суперкварциты месторождения Бурал-Сардык, образцы размером 7 см в поперечном сечении.

чатом нагревании с интервалом в 200 °С регистрировали кинетику выделения воды, на изотермических участках нагревания записывали масс-спектр выделяющихся газообразных продуктов [6].

Массовые доли примесей определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300D (Perkin Elmer, США) при мощности ВЧ генератора 1350 Вт, распыляющем потоке газа Ar 1.1 л/мин, охлаждающем потоке Ar 16 л/мин, вспомогательном потоке Ar 0.8 л/мин, с циклонной распылительной камерой. Пробы (0.2—0.5 г) растворяли в смеси HF и HNO₃ с добавлением 1%-го раствора маннита (для предотвращения потерь бора) в автоклавах (АНКОН-АТ-2, Россия) при температуре 160—180 °С (в зависимости от гранулометрического состава проб). Основу пробы отгоняли с HF в виде тетрафторида кремния при температуре 60—80 °С, а примеси переводили в 3%-е растворы нитратов. Для ослабления взаимного влияния элементов полученные растворы проб перед измерением спектров дополнительно разбавляли. С целью уменьшения уровня концентраций элементов в растворах контрольного опыта и по-

вышения точности измерений химическую пробоподготовку проводили в специальном помещении (класс 1000), использовали посуду из полимерных материалов и сверхчистые реагенты: кислоты квалификации «осч», дополнительно очищенные методом суббойлинговой перегонки без кипения (DST-1000, Savillex); деионизированную воду с удельным сопротивлением > 18.2 МОм/см (Simplicity, Millipore, Франция). Градуировку выполняли с использованием многоэлементных стандартных растворов CLMS-2 и CLMS-4 (Spex, США), ICP solution X Certipur (Merck, Германия) и IQC-026 (Ultrascientific, США). В качестве внутреннего стандарта добавляли родий, концентрация которого в исследуемых растворах составляла 3 нг/мл. Пределы обнаружения примесей, рассчитанные по 3S-критерию, составляют 10^{-7} — 10^{-4} мас. %. Правильность результатов определения примесей контролировали с помощью эталонных образцов кварцевых концентратов IOTA STANDARD и IOTA 4 (Unimin, США), применяемых для производства прозрачного кварцевого стекла, или методом добавок. Результаты получали по 2—3 параллельным навескам, относительная погрешность определения составляет от 4 до 45 % в зависимости от определяемого элемента и уровня его содержания.

Рентгенофазовый анализ выполнен на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE, оснащенный зеркалом Гёбеля и детектором VANTEC-1 PSD. Съемка проведена в пошаговом режиме в диапазоне углов $2\theta = 10$ — 60° , CuK_α -излучение 40 кВ, 40 мА, экспозиция 1 с, шаг 0.02° . Расчет рентгенограмм выполнен с помощью программного обеспечения дифрактометра. Для идентификации фаз использовали базу порошковых дифрактограмм PDF-2.

Спектры поглощения прозрачных отполированных плоскопараллельных пластинок из кварцевого стекла толщиной от 1.5 до 3.5 мм измеряли на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 в спектральном диапазоне 190—3000 нм. Полученные спектры корректировали на отражение, согласно формуле Френеля для нормально падающего луча.

Кварцевые стекла получали на модернизированной установке для выращивания монокристаллов ОКБ-8093 методом вакуумно-компрессионной плавки при максимальном давлении до 6 бар. Нагреватель резистивного типа, элементы теплового узла и тигель изготовлены из графита. Температурный контроль осуществляли ВР-термопарой и электронным пирометром. Кварцевые концентраты засыпали в графитовый тигель, после чего камеру установки откачивали форвакуумным и диффузионным насосами. После высушивания сырья при температуре около 150°C в течение нескольких часов температуру повышали. При падении вакуума в ходе повышения температуры делали временные выдержки для его восстановления, после чего запускали программу повышения температуры со скоростью около $300^\circ\text{C}/\text{ч}$ до момента плавления. При достижении температуры плавления кварца делали перегрев приблизительно на 100°C и камеру заполняли аргоном до давления в 6 бар со стабильной поддержкой заданной температуры. Расплав выдерживали при этом давлении в течение 1 ч, после чего нагревание прекращалось. При таком режиме плавления потеря массы составляет 10—20 %. В результате применения выбранного режима были получены прозрачные бесцветные образцы кварцевого стекла без видимых пузырей.

Результаты и обсуждение. Газово-жидкие включения в кварцитах изучены методами кинетической термодесорбционной масс-спектрометрии с количественным анализом потоков веществ, выделяющихся в высокий вакуум при прогревании образца определенной дисперсности от комнатной температуры до 1400°C в ступенчатом режиме нагревания, термобарогеохимии, ИСП масс-спектрометрии с лазерной абляцией. Содержание ГЖВ определено методом термодесорбционной масс-спектрометрии (табл. 1). Содержание газово-жидких примесей в кварцевой крупке — основной показатель качества сырья, а наиболее важной характеристикой качества является высокотемпературная форма воды, выделяющаяся при температурах выше

Таблица 1

Содержание основных примесей в газовой-жидких включениях в суперкварците на разных стадиях обогащения

Образец	Соединения в ГЖВ, млн ⁻¹										
	H ₂ O			CO ₂	CO	C _x H _x	ΣC	H ₂	HCl	H ₂ S	SO ₂
	< 600 °C	> 600 °C	Всего								
Суперкварцит	58.2	65.7	123.9	2.4	9.4	3.7	7.9	0.21	1.87	0.78	0.15
Мелкозернистый кварцит	77.9	77.0	154.9	4.3	6.9	3.8	7.4	0.28	0.32	0.09	0.04
Суперкварцит после термодробления при 900 °C	11.1	27.8	38.9	1.3	3.6	3.0	4.5	0.10	0.02	0.16	0.01
Суперкварцит после прокаливания при 1455 °C	42.0	3.9	45.9	0.4	4.4	4.8	6.2	0.05	0.02	0.01	—
ЮТА-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

600 °C. По содержанию высокотемпературной формы воды суперкварцит после прокаливания при 1450 °C превосходит эталонные образцы кварца фирмы Unimin.

Разработана схема глубокого обогащения кварцевых концентратов, получаемых из двух типов кварцевого сырья месторождения Бурал-Сардык — суперкварцита и мелкозернистого кварцита. Процедура измельчения кварцита с термодроблением описана в разделе «Методы исследования». Далее проводится химическое обогащение (ХО) в смеси кислот 20 % HCl – 10 % HF при соотношении жидкого к твердому (Ж/Т) 2 : 1, высушивание кварцевой крупки, контроль качества кварцевого концентрата, упаковка. Вторая стадия процессов включала прокаливание кварцевого концентрата до температуры 1450 °C и последующее химическое обогащение и высушивание. При высокотемпературном прокаливании в атмосфере аргона при температуре 1450 °C начинается процесс преобразования высокотемпературного кварца в кристобалит [7]. Во время кварц—кристобалитового перехода происходит существенное изменение удельного объема, в связи с чем происходит активное вскрытие флюидных включений, а последующее химическое обогащение способствует удалению вышедших на поверхность элементов примеси.

Элементный состав примесей определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Результаты обогащения суперкварцитов представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, суммарное содержание десяти регламентируемых примесей (Σ10) в полученных концентратах первой стадии обогащения составляет 10 млн⁻¹, а после второй стадии 7 млн⁻¹. Можно констатировать, что в простой схеме глубокого обогащения, даже без применения ручной рудоразборки и методов магнитной, электростатической сепарации, суперкварциты месторождения Бурал-Сардык позволяют получать кварцевые концентраты ультравысокой чистоты на уровне ЮТА-4.

Методами вакуумно-компрессионной плавки обогащенных концентратов суперкварцитов в графитовых тиглях получены экспериментальные образцы стекол, в спектре поглощения которых в области 1300—280 мкм отсутствуют полосы, связанные с поглощением ОН групп (рис. 2). По своим характеристикам стекло соответствует марке КИ по ГОСТ 15130—86 [8].

Одной из важнейших характеристик кварцевого стекла, используемого для изготовления термостойкой кварцевой керамики, является его устойчивость к кристаллизации. Были изучены термические характеристики полученных из суперкварцитов

Таблица 2

Массовые доли примесей в кварцевых концентратах

Концентрат	Примеси, млн ⁻¹												
	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

Примечание. Технолог — О. Н. Соломеин, анализы выполнены В. Ю. Пономаревой в ИГХ СО РАН. ХО — химическое обогащение.

стекло. Испытания на устойчивость к кристаллизации проводили согласно следующей схеме: кварцевые пластинки нагревали в муфельной печи на воздухе на кварцевой подложке до температуры 1000—1250 °С со скоростью 180 °С/ч. При температурах от 1000 до 1250 °С через каждые 50 °С выдерживали 2 ч, после чего пластинки охлаждали со скоростью 300 °С/ч. В качестве методов контроля кристаллизации использовали визуальное наблюдение, фоторегистрацию внешнего вида пластинок до и после испытаний и рентгенофазовый анализ. Результаты визуального наблюдения показали, что на поверхности стекол, изготовленных на основе кварцевых концентратов из суперкварцита и кристобалитизированного мелкозернистого кварцита после выдержки 2 ч при температуре 1200 °С, кристаллизации не наблюдается — поверхность пластинки остается прозрачной без видимого помутнения. Рентгенофазовый анализ показывает, что образование кристобалита начинается при температуре 1150 °С и усиливается при 1200 °С в стеклах, полученных из кварцевых концент-

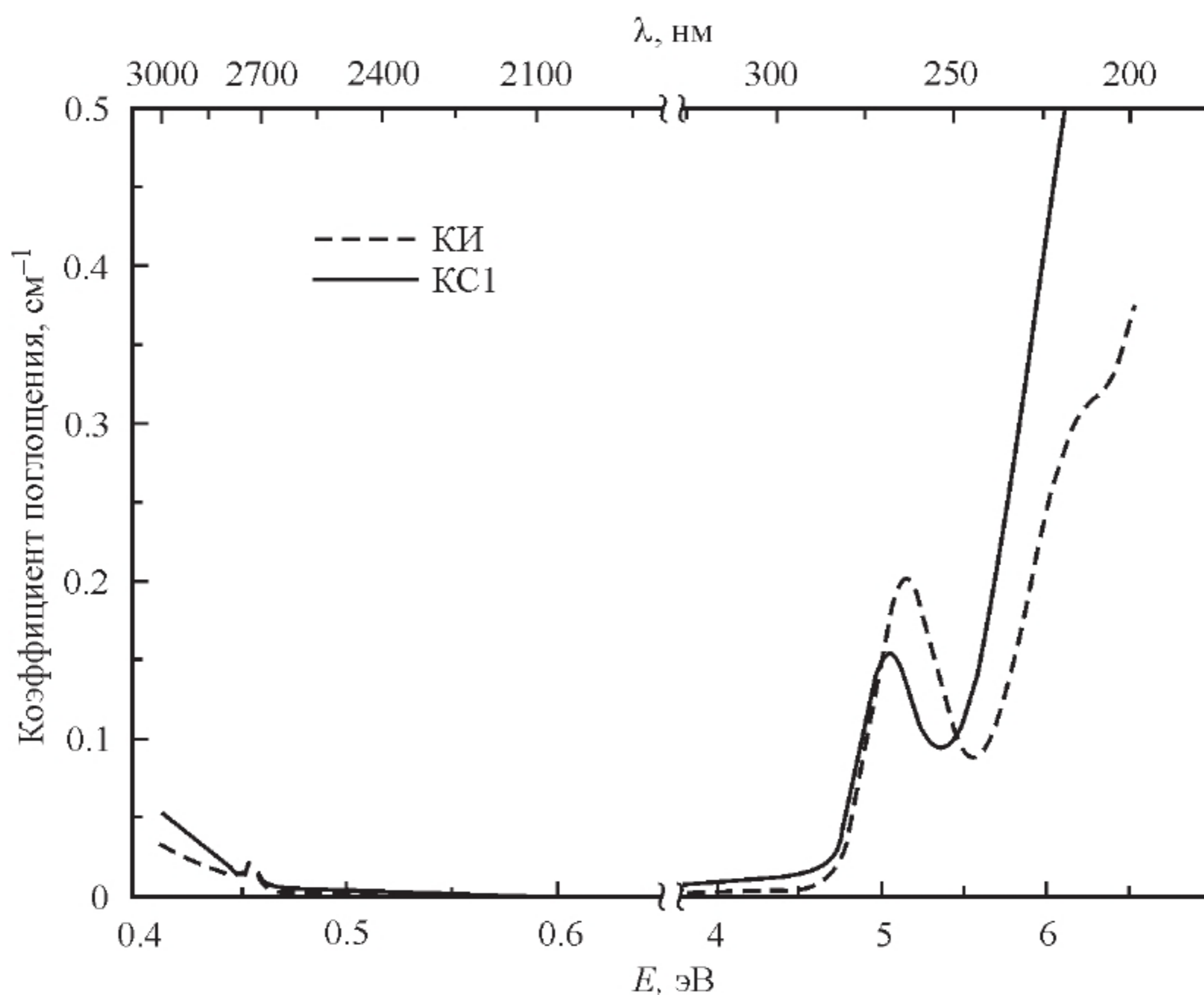


Рис. 2. Спектры поглощения стекла КИ и кварцевого стекла (КС1) полученного вакуумно-компрессионным методом при давлении 5 бар.

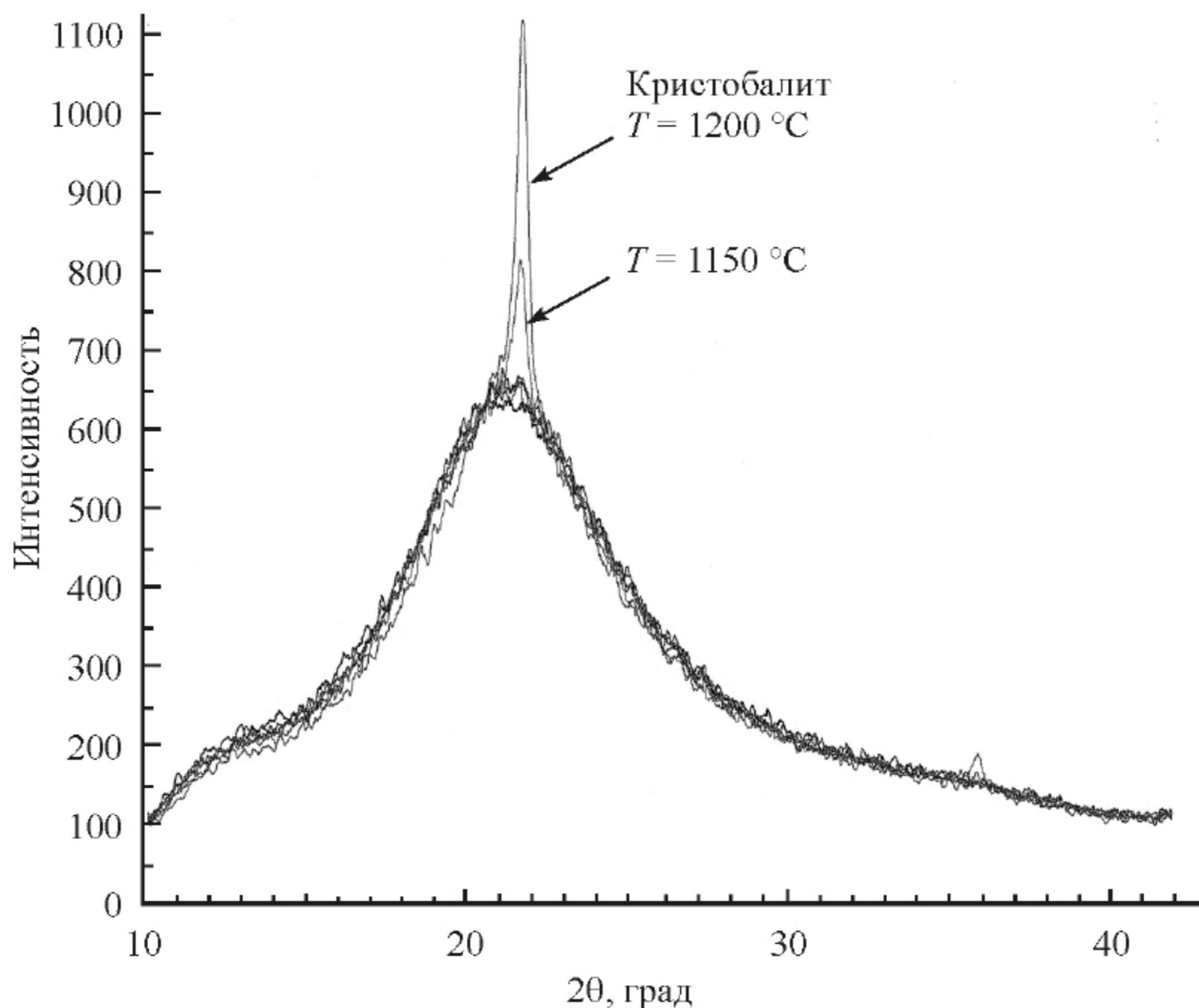


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы кварцевого стекла, полученного из крупки суперкварцита в процессе термических испытаний при 1150 и 1200 °С.

ратов суперкварцита (рис. 3) и кристаллитизированного мелкозернистого кварцита. По-видимому, для более точной оценки устойчивости кварцевого стекла к кристаллизации необходимо использовать рентгенофазовый анализ дополнительно к визуальному контролю, как это регламентировано в ТУ 1-596-476-2011 [9].

Кварцевые трубы из полученных кварцевых концентратов суперкварцита и кристаллитизированного суперкварцита были выплавлены на установке К-2000 в ООО «НПФ «Кварцевое стекло» в Санкт-Петербурге. Процесс плавки кварцевого стекла осуществляется путем непрерывной подачи крупки в плавильный тигель, изготовленный из молибдена или вольфрама. В качестве нагревательных элементов в установке используются вольфрамовые стержни диаметром 5 мм и длиной 1300 мм. Нагревание тигля осуществляется за счет излучения от вольфрамовых стержней. Температура на вольфрамовых стержнях поддерживается в интервале 2200—2300 °С. При этом сырье в плавильном тигле плавится, а при продвижении от питателя до формирующего узла обезгаживается (просветляется), и готовая стекломасса через формирующую оснастку (дюзу) вытекает под действием силы тяжести и подхватывается тянущими валками. Скорость вытяжки готового изделия в виде трубы или стержня зависит от вязкости стекломассы и от заданного размера изделий. Характеристики кварцевых труб, полученных из кристаллитизированного суперкварцита полностью соответствуют ТУ 1-596-476-2011 на трубы и стержни [9], предназначенные для производства специальных изделий из кварцевой керамики.

Заключение. Выполненные исследования показывают, что суперкварциты Восточных Саян являются перспективным материалом для получения особочистых кварцевых концентратов для оптического кварцевого стекла и высокотемпературной кварцевой керамики.

Экспериментальные результаты, используемые в работе, получены на оборудовании ЦКП «Изотопных и геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

Список литературы

1. Серых Н. М., Фролов А. А. Из истории развития отраслевого направления работ на пьезооптическое, кварцевое и камнесамоцветное сырье // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 2—9.
2. Аксенов Е. М., Быдтаева Н. Г., Бурьян Ю. И., Колмогоров Ю. Г., Непряхин А. Е., Нигматов И. Н. Перспективы использования кварцевого сырья России в высоких технологиях // Разведка и охрана недр. 2015. № 9. С. 57—66.
3. Воробьев Е. И., Спиридонов А. М., Непомнящих А. И., Кузьмин М. И. Сверхчистые кварциты Восточных Саян (Республика Бурятия, Россия) // ДАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 219—223.
4. Федоров А. М., Макрыгина В. А., Будяк А. Е., Непомнящих А. И. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточные Саяны) // ДАН. 2012. Т. 442. № 2. С. 244—249.
5. Кузьмичев А. Б. Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. М.: ПРОБЕЛ-2000, 2004. 192 с.
6. Крейсберг В. А., Ракчеев В. П., Серых Н. М., Борисов Л. А. Диагностика газовой примеси в кварце масс-спектрометрическим методом // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 12—18.
7. Жабоедов А. П., Непомнящих А. И., Середкин Е. А. Фазовые переходы в кварцитах месторождения Бурал-Сардык // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 4. С. 57—62.
8. ГОСТ 15130—86. Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия.
9. ТУ 1-596-476-2011. Трубы и стержни из кварцевого стекла. Технические условия.