

УДК 622.772

**КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ОБОГАЩЕНИЯ КВАРЦИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА**

А. И. Непомнящих¹, А. П. Жабоедов¹, М. Г. Волкова¹, А. М. Федоров¹, В. Н. Яшин²

¹*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН,
ул. Фаворского, 1а, 664033, г. Иркутск, Россия*

²*Байкальская финансово-промышленная компания,
E-mail: ainer@igc.irk.ru, ул. Ленина, 57, 670000, г. Улан-Удэ, Россия*

Представлены результаты исследований на обогатимость кварцитов Гарганского кварцитоносного района Восточного Саяна. На основе детального изучения структурно-текстурных характеристик, минеральных и флюидных включений химического состава кварцитов выделены две разновидности кварцитов Урда-Гарганского блока: осветленные сливные и углистые сливные. Обе разновидности легко обогащаются до уровня кварцевых концентратов глубокого обогащения. На основе кварцитов первой разновидности возможно получение прозрачного оптического кварцевого стекла, вторая — перспективное сырье для карботермического получения кремния.

Кварц, минеральные примеси, флюидные включения, кварцевый концентрат, кварцевое стекло

DOI: 10.15372/FTPRPI20190314

Природное кварцевое сырье используется для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты. На их основе производится оптическое кварцевое стекло для видимой и ближней инфракрасной областей спектра, а также термостойкая кварцевая керамика самого широкого применения. Любая технологическая переработка полезных ископаемых зависит от свойств и состава минеральных компонентов рудной шихты [1]. Традиционно для получения кварцевых концентратов используются горный хрусталь и жильные разновидности кварца различных геолого-промышленных типов [2]. Как правило, жильные тела кварца имеют небольшие запасы и характеризуются высокой степенью неоднородности. Единственным в России эксплуатируемым месторождением гранулированного кварца является Кыштымское месторождение. Добыча кварца осуществляется подземным способом, для которого требуется постоянное совершенствование технологии разработки в целях уменьшения потерь кварца [3, 4].

В отличие от жильных разновидностей кварца, высокочистые кварциты, выявленные в Восточном Саяне, детально изучены на примере Ока-Уриковского блока, включающего месторождение Бурал-Сардык [5, 6]. Они обладают высокой степенью однородности и чистоты. На основе максимально чистой разновидности кварцевого сырья месторождения Бурал-Сардык, ранее названной суперкварцитами [5], получено оптическое кварцевое стекло марки КИ [6].

Исследование проведено в рамках государственного задания по Проекту IX.125.3.2.

Исследованы две разновидности сливных кварцитов Урда-Гарганского блока Гарганского кварцитоносного района (рис. 1). Для сравнения приводятся данные обогатимости суперкварцитов месторождения Бурал-Сардык [6] и сливных кварцитов Ока-Урикского блока (рис. 1) [7].

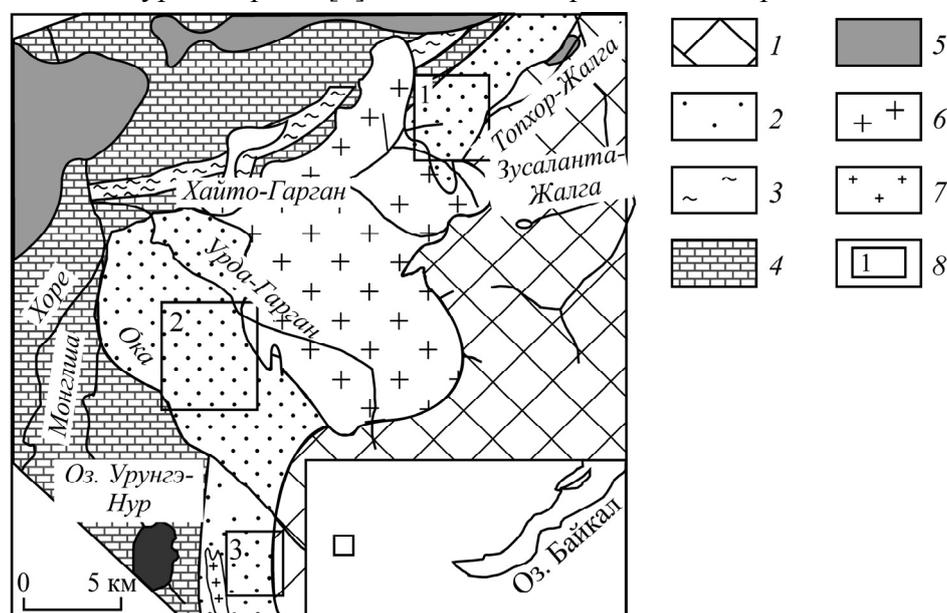


Рис. 1. Геологическая схема западной части Гарганской глыбы: 1 — фундамент; 2–4 — чехол: 2 — кварциты; 3 — сланцы; 4 — карбонаты; 5 — офиолитовый комплекс нерасчлененный; 6 — гранитоиды сумсунурского комплекса; 7 — гранитоиды мункусардыкского комплекса; 8 — границы кварцитоносных блоков и их номера: 1 — Ока-Урикский; 2 — Урда-Гарганский; 3 — Уренгенурский

В составе иркутской свиты на Урда-Гарганском блоке доминируют серые, темно-серые тонкозернистые кварциты. Меньшим распространением пользуются карбонатные породы — доломиты и известняки, подчиненное значение имеют кварц-хлоритовые и углеродистослюдистые сланцы.

В пределах Урда-Гарганского блока выделяется несколько перспективных участков: Семерка, Белая Сопка, Окинский 1 и Окинский 2. Наиболее изученный — участок Семерка, расположенный на плоском водоразделе рек Оки и Урда-Гарган (рис. 2). Продуктивные тела кварцитов вытянуты в северо-восточном направлении на 750 м при ширине его выхода на дневную поверхность 70–150 м. На поверхности они представлены глыбовыми элювиально-делювиальными развалами и редкими коренными выходами.

Детальное изучение продуктивных пластовых тел высокочистых разновидностей кварцитов Урда-Гарганского узла показало, что они могут формироваться в средней части пачки темно-серых мелкозернистых кварцитов и связаны с определенными условиями, возникающими в толще кварцитов, вследствие тектонических деформаций и перемещений. Границы между темно-серыми и осветленными (вплоть до появления порфиroidных кварцитов в средних частях) для относительно крупных тел преимущественно постепенные. Мало-мощные тела в несколько десятков сантиметров отличаются достаточно резкой границей. Изменение цвета пород от темного до белого может наблюдаться на участках от первых сантиметров до десятков сантиметров для небольших прослоев и до первых метров для более крупных тел.

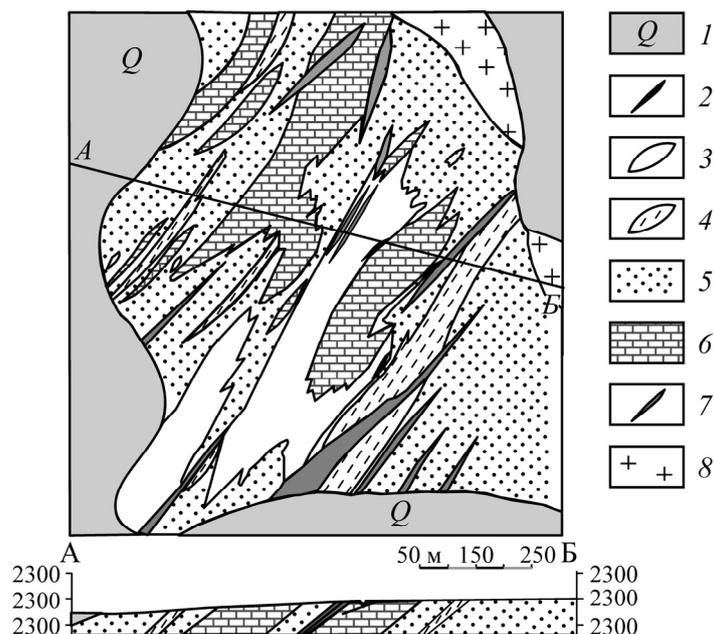


Рис. 2. Схематическая геологическая карта участка Семерка Урда-гарганского блока: 1 — четвертичные отложения; 2 — суперкварциты, 3 — осветленные кварциты, 4 — кварц-хлоритовые и углеродисто-кварц-сланцевые сланцы; 5 — темно-серые кварциты; 6 — карбонаты; 7 — дайки и силлы габбро-порфиритов урда-гарганского комплекса; 8 — гранитоиды сумсунурского комплекса

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Петрографические исследования пород проводились на приборно-инструментальной базе ЦКП “Изотопные и геохимические исследования” ИГХ СО РАН в проходящем и отраженном свете с помощью микроскопа ВХ 51 (Olympus). Для фотографирования препаратов использовались фотокамеры PixeLink 1394 и QImagingMicroPublisher 5.0 RTV.

Концентрации элементов примесей определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [6]. Кварцевые стекла получали на модернизированной установке для выращивания монокристаллов ОКБ-8093 методом вакуумно-компрессионной плавки при максимальном давлении до 5 бар [6]. Химическое обогащение кварцевых концентратов осуществлялось в смеси соляной и плавиковой кислот.

Содержание углерода определялось в ЦКП “Байкальский аналитический центр” ИрИХ СО РАН. Анализы выполнялись на элементном анализаторе Flash EA 1112 CHNS. Исследовались кварциты, отобранные в виде технологических проб на участке Семерка Урда-Гарганского блока Гарганского кварцитоносного района Восточного Саяна.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ

Наиболее распространенной группой пород Урда-Гарганского узла являются кварциты. Они представлены преимущественно темно-серыми и серыми пятнисто-полосчатыми и массивными микрозернистыми разновидностями, постепенно сменяющимися серыми и светло-серыми до белых микросреднезернистыми кварцитами. В виде маломощных линз или прослоев встречаются высокочистые разновидности кварцитов: серые и светло-серые сливные и белые порфиоровидные (суперкварциты). Макроскопически сливные кварциты представляют собой породу от светло-серого и белого на сколах до серого цвета в пятнах с массивной текстурой без видимых минеральных включений, за исключением редких тончайших чешуек серицита на поверхности зерен. Образцы кварцита хотя и непрозрачны, но просвечивают в тонких сколах и имеют вид замутнен-

ного монокристалла кварца или горного хрусталя, поэтому и получили название сливных. Содержание петрогенных элементов в наиболее чистых разновидностях от осветленных разновидностей до темно-серых колеблется в незначительных пределах. Среди сливных кварцитов выделены две разновидности: осветленные (сливной 1, МТП-10) и углистые (сливной 2, ТПЗ) (рис. 3), как наиболее представительные из высокочистых кварцитов для оценки степени обогатимости и получения особо чистых кварцевых концентратов. Образцы отобраны в виде технологических проб массой более 100 кг каждая при проходке канав на участке Семерка Урда-Гарганского блока.

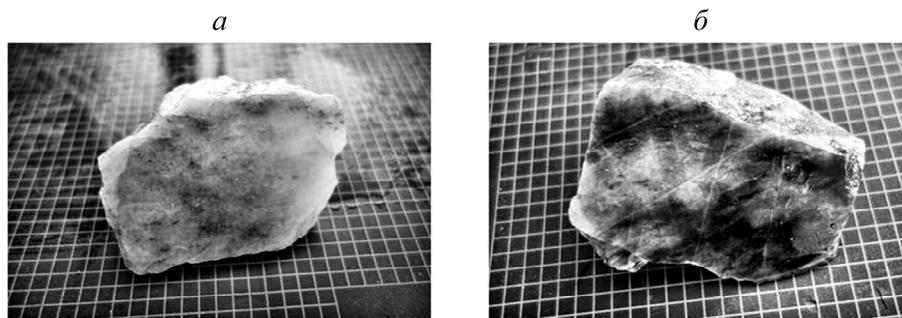


Рис. 3. Сливные кварциты: *a* — первая разновидность — осветленные; *б* — вторая разновидность — углистые

Первая разновидность кварцитов (рис. 3*a*) характеризуется массивной микротекстурой. В них на микроуровне в разной степени проявлена линейная ориентировка. Микроструктура породы гетерогранобластовая, от мелко- до грубобластовой размерности, местами порфиробластовая. Соотношение агрегатов в породе: 10–20 % — гигантобластовой, 30–40 % — крупнобластовой, 20 % — среднебластовой, 20–40 % — мелко- и микробластовой размерности. Порода сложена агрегатами кварца 99.9–99.5 %. Иногда встречаются ниточки, чешуйки и иголочки серицита размером менее 0.1 мм, которые распределены в пределах образца неравномерно. Также серицит находится в трещинах, пересекающих породу.

Флюидные включения образуют цепочки, которые простираются сразу через несколько зерен. Цепочки часто пересекаются, реже располагаются параллельно. Ширина их составляет 5–20 мкм (рис. 4). Нередко включения образуют широкие полосы и ленты. Ширина полос до 150 мкм. Внутри агрегатов кварца, в центральной части, флюидные включения присутствуют в небольшом количестве, в основном приурочены к краям зерен и к межзеренному пространству. В этой разновидности кварцитов преобладают включения водно-солевого состава. Чаще всего отмечаются двухфазовые (жидкость и газ), реже однофазовые, преимущественно газовые включения. Для двухфазовых размером 20–43 мкм определена температура плавления льда, которая изменяется в пределах от –9.2 до –7.9 °С, и температура полной гомогенизации в жидкость: в одних включениях 170–175 °С, в других — 350–390 °С.

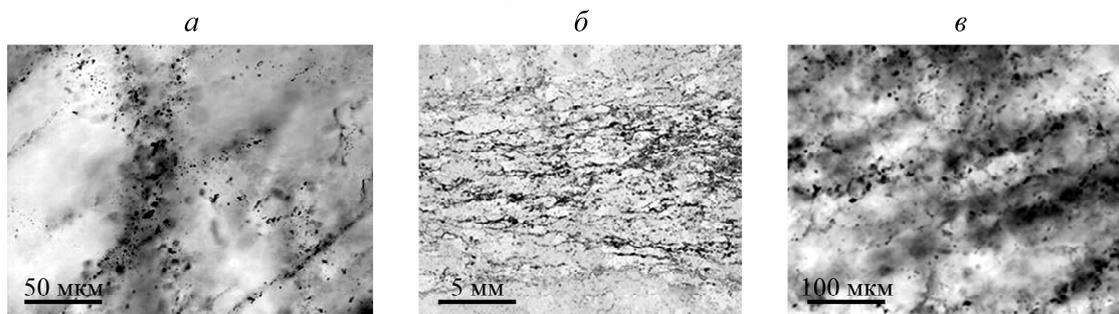


Рис. 4. Распределение флюидных включений в виде цепочек в агрегатах кварца: *a* — первая разновидность; *б* — вторая; *в* — неравномерное распределение

Для определения состава водного раствора флюидных включений использован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией (LA-ICP-MS). В агрегатах кварца проанализированы семь наиболее крупных 20–43 мкм и подходящих по морфологии (объемная форма, приближенная к правильной) включений. В результате во всех получены четкие аналитические сигналы по Na. По совокупным данным микрокриотермометрического анализа и LA-ICP-MS установлено, что основным щелочным элементом в составе солевой системы флюида является натрий. Таким образом, рассчитана соленость для системы NaCl–H₂O на основании значений температур плавления и гомогенизации в жидкость для включений с одинаковым соотношением фаз [8], которая составила 12–13 мас. % экв. NaCl. Основными минеральными включениями являются карбонаты и единичные чешуйки серицита.

Вторая разновидность кварцитов (рис. 4б) характеризуется слоистой, слоисто-пятнистой и пятнистой текстурой. Слоистость в кварците выражается в переслаивании полос и линз агрегатов кварца различной размерности. Полосы не выдержаны по длине и ширине, неравномерные. Границы между слоями не всегда четкие. Иногда агрегаты одной размерности постепенно сменяются агрегатами другой. Во второй разновидности кварцитов наблюдаются тонкие прослой углистого вещества, которые хорошо просматриваются на микроуровне при параллельных поляризаторах (рис. 4в). Основные минеральные включения — чешуйки серицита и углистое вещество, вероятно в виде мелкодисперсного графита.

В табл. 1 приведены массовые доли примесей в исходных образцах обеих разновидностей сливных кварцитов участка Семерка Урда-Гарганского блока, а также суперкварцитов месторождения Бурал-Сарык и сливных кварцитов юго-западного участка Ока-Урикского блока. Элементный состав примесей определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [6]. Образцы для анализа готовились с применением термодробления в виде кварцевой крупки гранулометрического состава 175–450 мкм. Из анализа табл. 1 видно, что по сумме десяти примесей обе разновидности сливных кварцитов Урда-Гарганского блока слабо различаются между собой, однако существенно уступают по чистоте суперкварцитам и сливным кварцитам Ока-Урикского блока.

ТАБЛИЦА 1. Массовые доли примесей в исходных образцах, ppm

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
Сливной 1	17	59	3.2	20.0	10.0	0.3	0.90	6.0	22.0	0.1	138
Сливной 2	29	84	3.6	6.7	6.4	0.2	0.90	6.5	34.0	0.1	171
Суперкварцит	6	27	1.7	0.8	1.0	0.2	0.02	3.5	6.3	0.1	47
Сливной Ока-Урикского блока	4.9	10	0.3	7.3	0.9	0.2	0.10	19.0	6.2	0.3	49

КВАРЦЕВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

Для получения кварцевых концентратов использовались следующие процессы. Кварцит дробился до фракции +2–15 мм в щековой дробилке с карбид-вольфрамовыми щеками. Результаты обогащения кварцитов первой разновидности (МТП-10) приведены в табл. 2. Далее проводилась ручная рудоразборка и травление куска соляной кислотой (пробы 481 и 482). Существенная часть примесей уходила в отсеv фракции <2 мм (проба 480). Затем выполнялось измельчение в кварцевом истирателе и классификация до фракции +100–300 мкм. Отмечалось практически двукратное удаление примесей (проба 483). Вероятно, большая часть минеральных включений уходит с мелкой < 100 мкм фракцией.

ТАБЛИЦА 2. Массовые доли примесей в кварцевых концентратах, ppm

Номер пробы	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
Первая разновидность											
480	140.0	142.0	8.1	22.0	20.0	0.60	8.40	17.0	39.0	0.10	397.0
481	41.0	72.0	4.3	16.0	11.0	0.50	2.20	7.0	26.0	0.10	180.0
482	17.0	59.0	3.2	20.0	10.0	0.30	0.90	6.0	22.0	0.10	138.0
483	11.0	41.0	1.9	4.6	5.3	0.12	0.70	5.2	15.0	0.10	85.0
485	0.2	7.3	1.0	2.8	0.4	0.10	0.01	4.4	1.0	0.10	17.0
486	0.1	7.1	0.8	1.9	0.3	0.10	0.01	1.6	0.3	0.40	12.3
Вторая разновидность											
509	109.0	157.0	13.5	8.4	12.7	0.34	14.200	8.9	69.6	0.14	393.8
511	29.2	83.8	3.6	6.7	6.4	0.19	0.870	6.5	34.0	0.11	171.4
517	18.7	69.6	3.8	3.1	6.3	0.13	0.910	5.4	27.2	0.15	135.3
520	0.3	10.0	2.4	2.7	0.6	0.09	0.049	4.5	1.8	0.15	22.6
524	0.4	9.0	2.0	5.4	0.9	0.20	0.120	3.4	0.6	0.27	22.3

Примечание: 480 — отсев МТП-10, фракция 1.7 мм; 481 — фракция 1.7–15 мм после ручной рудоразборки; 482 — МТП-10 после ручной рудоразборки и травления соляной кислотой 10%; 483 — МТП-10 после измельчения до фракции 100–300 мкм; 485 — крупка МТП-10 после ручной рудоразборки, обработки соляной кислотой и химического обогащения смесью 20 % HCl и плавиковой кислоты (3 : 1) 70° 2 ч; 486 — крупка 485 после прокалки при 1450 °С 3 ч и химического обогащения; 509 — ТПЗ после ручной рудоразборки, фракция 1.7–15 мм; 511 — ТПЗ после ручной рудоразборки и травления 10 % HCl, фракция 1.7–15 мм; 517 — проба 511 после истирания до фракции 100–300 мкм; 520 — ТПЗ после рудоразборки, травления, фракция 100–300 мкм, химического обогащения HCl (20 %): HF (20 %) = 3 : 1; 524 — ТПЗ после рудоразборки, травления, фракция 100–300 мкм, химического обогащения 20 % HCl, отжига на воздухе 400°С — 3 ч, 1450 °С — 3 ч и химического обогащения HCl (20 %): HF (20 %) = 3 : 1

После этого проводилось химическое обогащение смесью кислот марки “осч” на деионизированной воде HCl (20 %) : HF (20 %) = 3 : 1 Ж : Т = 2 : 1 при 700 °С в течение 2 ч. Химическое обогащение существенно снижало содержание железа, алюминия, магния, марганца, калия и практически не затрагивало натрия (проба 485). Это подтверждает наш вывод о том, что натрий находится во флюидных включениях, причем часть их, но значительно меньшая, чем в сливных кварцитах юго-западного участка Ока-Урикского блока, заключена внутри зерна кварца [7]. Прокалка при температуре 1450 °С приводит к вскрытию флюидных включений и к существенному снижению содержания натрия (проба 486). При прокалке кварцевой крупки в проходной кварцевой печи, по-видимому, удастся снизить концентрацию натрия до долей ppm.

Такие же процедуры получения кварцевых концентратов выполнены для кварцитов второй разновидности (углистые ТПЗ, рис. 3б). Как следует из табл. 2, указанные кварциты легко обогащаются до степени кварцевых концентратов глубокого обогащения. Однако в отличие от первой разновидности, при истирании и дальнейшей квалификации не происходит существенного обогащения фракции 100–300 мм. Кроме того, кварцевые концентраты второй разновидности после химического обогащения сохраняют серый цвет. Пробы 517 (С — 0.61 %; зола — 97.52 %) и 524 (С — 0.65 %; зола — 98.75 %) проанализированы на содержание углерода на элементном анализаторе Flash EA 1112 CHNS. Результаты показали, что вторая разновидность кварцитов отличается от первой достаточно высоким содержанием углистого вещества, кото-

рое связывает на межзеренных границах минеральные включения. Этим объясняется различие в степени обогащения кварцевых концентратов при истирании и отсеве мелкой фракции. Технологическая схема обогащения кварцитов показана на рис. 5.

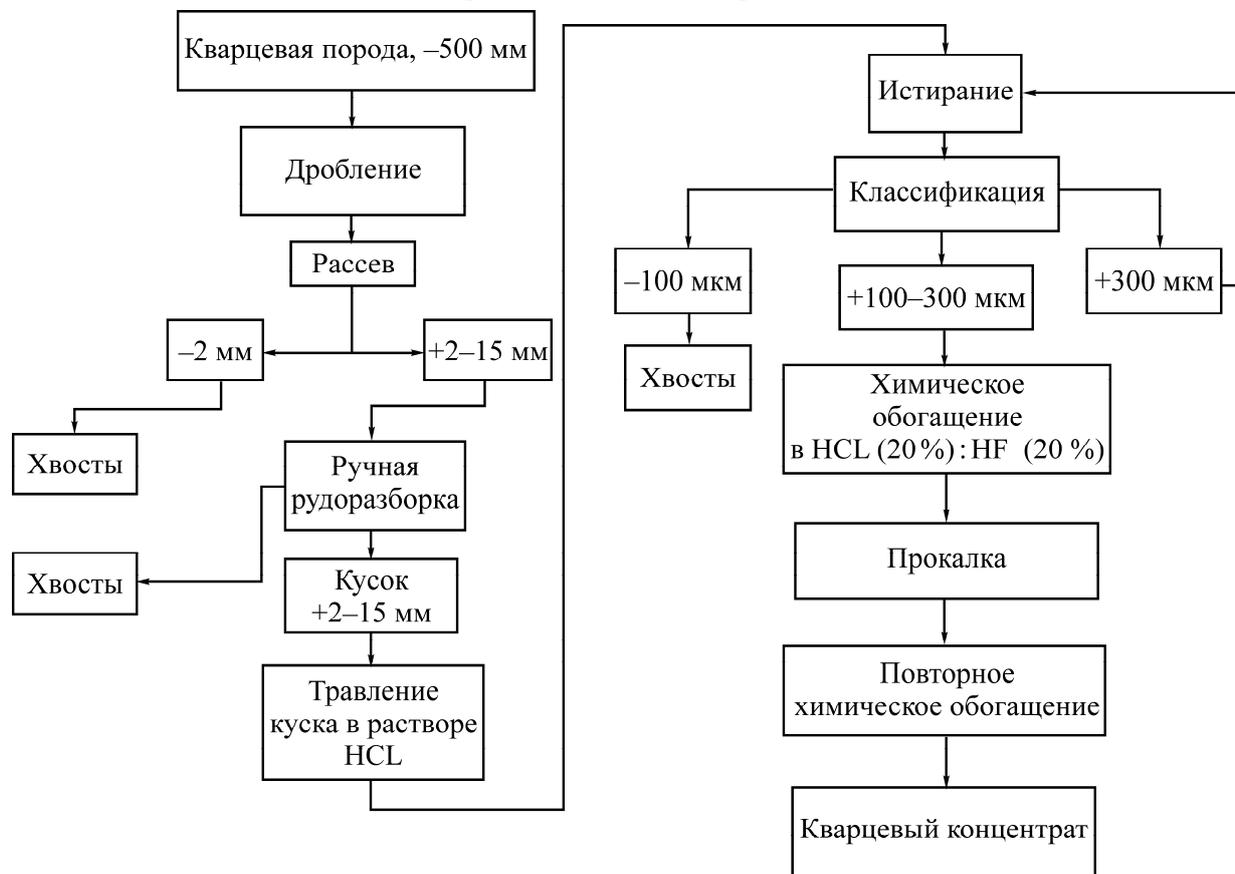


Рис. 5. Технологическая схема обогащения кварцитов.

В табл. 3 приведены массовые доли примесей в кварцевых концентратах, полученных из суперкварцитов месторождения Бурал-Сардык [6], сливных кварцитов юго-западного участка Ока-Урикского блока (сливной) [7] и обеих разновидностей сливных кварцитов участка Семерка Урда-Гарганского блока. Как видно из анализа табл. 1 и 3, все рассмотренные разновидности кварцитов Восточного Саяна достаточно легко обогащаются.

ТАБЛИЦА 3. Массовые доли примесей в кварцевых концентратах, ppm

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
Сливной 1	0.1	7.1	0.8	1.9	0.3	0.10	0.010	1.6	0.3	0.40	12.3
Сливной 2	0.4	9.0	2.0	5.4	0.9	0.20	0.120	3.4	0.6	0.27	22.3
Суперкварцит	1.1	4.0	0.6	0.4	0.2	0.18	0.006	0.2	0.3	0.18	7.2
Сливной Ока-Урикского блока	6.9	5.3	0.2	2.0	0.5	0.11	0.050	1.1	0.9	0.40	17.0

Примечание. Концентраты получены после химической обработки, прокалики при 1450°C в течение 3 ч

Из суперкварцитов возможно получение кварцевых концентратов, соответствующих уровню сверхглубокого обогащения без применения высокотемпературного хлорирования, а из сливных кварцитов Урда-Гарганского и Ока-Урикского блоков — кварцевых концентратов, соответствующих уровню глубокого обогащения [9].

На рис. 6 представлены фотографии стекол, наплавленных из кварцевых концентратов — образец 486 и 524 (табл. 2), полученных из сливных кварцитов Урда-Гарганского блока первой и второй разновидностей соответственно.

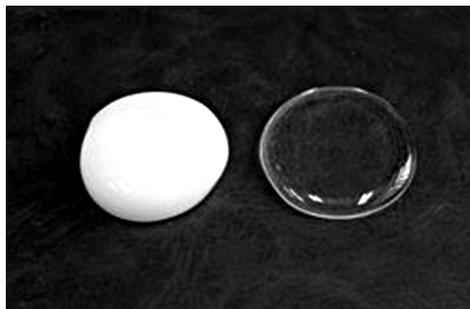


Рис. 6. Фотографии стекол, выполненных из кварцевых концентратов на основе сливных кварцитов первой (справа) и второй (слева) разновидностей

Как видно, кварцевые концентраты первой разновидности кварцитов позволяют получать прозрачное оптическое кварцевое стекло. Углистые кварциты второй разновидности не пригодны для получения прозрачного оптического кварцевого стекла. Это связано, по-видимому, с высоким содержанием углистого вещества. Однако такая разновидность кварцита будет иметь высокую активность восстановительной карботермической реакции, что очень важно для получения кремния.

ВЫВОДЫ

На основе изучения структурно-текстурных характеристик, минеральных и флюидных включений химического состава и степени обогатимости кварцитов и свойств полученного кварцевого стекла выделены две разновидности кварцитов Урда-Гарганского блока: осветленные сливные и углистые сливные.

Химическое обогащение смесью соляной и плавиковых кислот позволяет существенно снизить концентрацию примесей. Использование высокотемпературной прокалики дает возможность вскрыть флюидные включения. Применение химического обогащения до высокотемпературного отжига необходимо для удаления основной массы примесей, второе химическое обогащение требуется для удаления примесей из вскрывшихся вакуолей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гзогян Т. Н., Гзогян С. Р. Минерально-технологические свойства силикатных минералов с позиции их воздействия на обогащение железистых кварцитов // ФТПРПИ. — 2010. — № 6. — С. 121–125.
2. 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.
3. Соколов И. В., Смирнов А. А., Антипин Ю. Г., Барановский К. В., Рожков А. А. Ресурсоберегающая технология подземной разработки Кыштымского месторождения высокоценного кварца // ФТПРПИ. — 2015. — № 6. — С. 133–145.

4. Соколов И. В., Смирнов А. А., Антипин Ю. Г., Барановский К. В., Рожков А. А. Выбор оптимального варианта комбинированной системы разработки месторождения высокоценного кварца на основе моделирования // ФТПРПИ. — 2016. — № 6. — С. 124–133.
5. Воробьев Е. И., Спиридонов А. М., Непомнящих А. И., Кузьмин М. И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // ДАН. — 2003. — Т. 390. — № 2. — С. 219–223.
6. 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 Восточного Саяна // Физика и химия стекла. — 2017. — Т. 43. — № 3. — С. 288–295.
7. Непомнящих А. И., Волкова М. Г., Жабоедов А. П., Федоров А. М. Кварцевые концентраты на основе сливного кварцита // Неорганические материалы. — 2018. — Т. 54. — № 8. — С. 850–853.
8. Bodnar R. J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, Vol. 57, No. 3. — P. 683–684.
9. ТУ 5726-002-11496665-97. Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья. — М., 1997. — 25 с.

*Поступила в редакцию 15/II 2019
После доработки 27/V 2019
Принята к публикации 28/V 2019*