

УДК 552.086 (552.122; 66.974.434)

## ВЫСОКОЧИСТЫЕ КВАРЦИТЫ ВОСТОЧНОГО САЯНА

А.И. Непомнящих, А.М. Федоров, А.П. Жабоедов, М.Г. Волкова

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

Рассмотрены высокочистые кварциты Гарганской кварценозной зоны Восточного Саяна. Выделены основные продуктивные разновидности кварцитов. Изучены структурно-текстурные характеристики, минеральные и флюидные включения, химический состав и степень обогатимости кварцитов. Получены кварцевые концентраты высокой и ультравысокой чистоты из суперкварцита и сливного кварцита.

*Кварциты, геохимические особенности, кварцевые концентраты, кварцевое стекло*

## HIGH-PURITY QUARTZITE FROM EAST SAYAN

A.I. Nepomnyashchikh, A.M. Fedorov, A.P. Zhaboedov, M.G. Volkova

We consider high-purity quartzites of the Gargan quartz-bearing zone of East Sayan. The main productive varieties of quartzites have been identified. The structures, textures, chemical composition, and degree of enrichment of the quartzites and the mineral and fluid inclusions in them have been studied. Quartz concentrates of high and ultrahigh purity have been obtained from superquartzite and compact quartzite.

*Quartzites, geochemical features, quartz concentrates, quartz glass*

## ВВЕДЕНИЕ

Особо чистый природный кварц имеет широкий спектр промышленных и технологических применений. Кварциты высокой чистоты необходимы для прямого производства (без применения технологии химического хлорирования) кремния для солнечной энергетики [Nepomnyashchikh et al., 2002; Pizzini, 2010]. Природный кварц является исходным материалом для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой степени чистоты. На основе кварцевых концентратов производится оптическое кварцевое стекло для видимой и ближней инфракрасной областей спектра, а также термостойкая кварцевая керамика самого широкого применения. Максимальные объемы кварцевых концентратов используются для изготовления тиглей из кварцевых стекол для выращивания монокристаллического кремния и тиглей из кварцевой керамики для получения мультикристаллического кремния. Традиционно для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты используются горный хрусталь и жильные разновидности кварца различных геолого-промышленных типов, кварцевые ядра пегматитов, уникальный кварц месторождения Спрус-Пайн (США) [Müller et al., 2007; Белковский, 2013; Анфилогов и др., 2016; Репина, 2016; Götze et al., 2017; Pan et al., 2022; Zhang et al., 2022], в последнее время начаты работы по изучению Мало-Чипикетской кварценозной зоны Патомского нагорья [Малышев, 1987; Галиахметова и др., 2019]. В связи с возрастающей потребностью в высококачественном кварцевом сырье и истощением запасов традиционных кварцевых месторождений возникает острая потребность в поисках и оценке новых источников особо чистого кварцевого сырья. Примером такого принципиально нового источника высококачественного кварцевого сырья являются кварциты Восточного Саяна. Новый тип особо чистого кварцевого сырья в виде практически мономинеральных кварцитов (Бурал-Сардыкское месторождение, проявления Урдагарганское, Окинское, Уренгенурское и др., которые в настоящее время в совокупности представляют Восточно-Саянский кварценозный район) был выделен в работах Института геохимии СО РАН [Воробьев и др., 2003; Федоров и др., 2012, 2021; Волкова и др., 2017; Непомнящих и др., 2018а, 2018б, 2019; Аюржанаева и др., 2020]. В результате проведенных научных исследований установлено, что кварциты Восточного Саяна, детально изученные на примере месторождения Бурал-Сардык, обладают высокой степенью однородности и чистоты. Более того, на основе высокочистой разновидности кварцевого сырья этого месторождения, ранее названной «суперкварцитами» [Воробьев и др., 2003], были получены кварцевые концентраты с общим содержанием 10 элементов-примесей массой менее 10 г/т [Непомнящих и др., 2018а, 2018б, 2019].

В настоящем исследовании представлены результаты комплексного минералого-геохимического и технологического изучения кварцитов месторождения Бурал-Сардык и перспективных проявлений особо чистого кварца (ОЧК) на трех различных блоках в Восточном Саяне.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

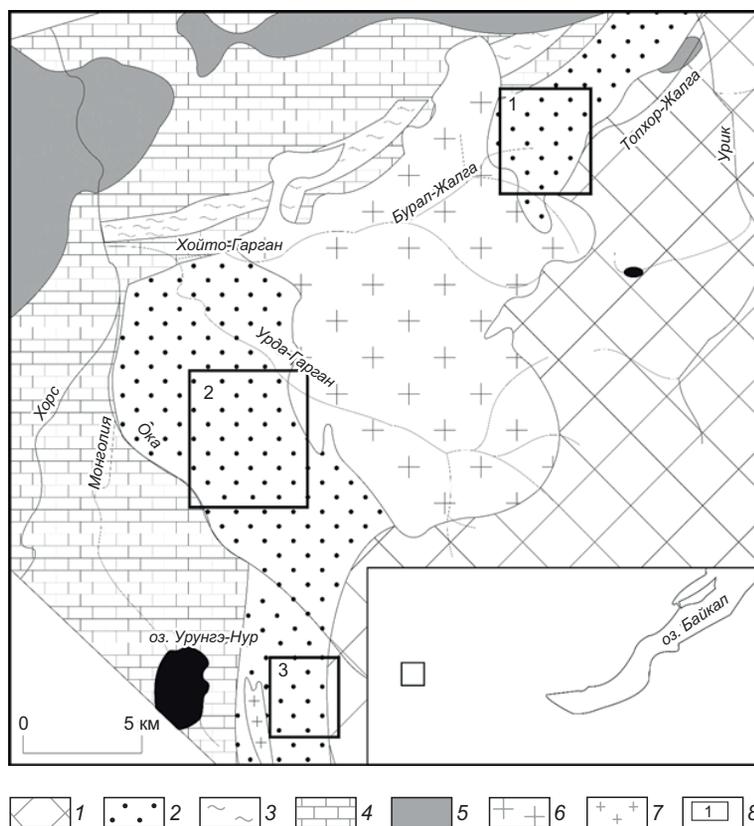
**Геологическая основа и материал.** Результаты, представленные в данной работе, основаны на детальном изучении трех блоков Гарганской кварценозной зоны (рис. 1). Гарганская кварценозная зона расположена в юго-восточной части Восточного Саяна, в северном секторе Тувино-Монгольского массива (Гарганский блок) [Кузьмичев и др., 2000; Кузьмичев, 2004]. Фундамент блока перекрыт осадочным чехлом, основу которого составляют рифейские (1.25 млрд лет) [Кузнецов и др., 2010] кремнисто-карбонатные отложения иркутской свиты, продуктивные на высокочистые кварциты. Отложения осадочного чехла прорваны гранитоидными интрузиями сумсунурского плагиигранитного комплекса (790 млн лет) [Кузьмичев, 2004]. Ока-Урикский блок расположен на северо-востоке, на юго-западе — блоки Урда-Гарган и Уренгенур.

В пределах Ока-Урикского блока выделены четыре типа кварцитов, в Урда-Гарганском блоке — две разновидности кварцитов, в Уренгенурском блоке — один тип исходных кварцитов. Кроме того, была отобрана представительная проба гранулированного кварца из Анахчи-Чипикетского жильного поля Патомского нагорья (жила 2821).

Фотографии всех образцов кварцевого сырья представлены на рис. 2.

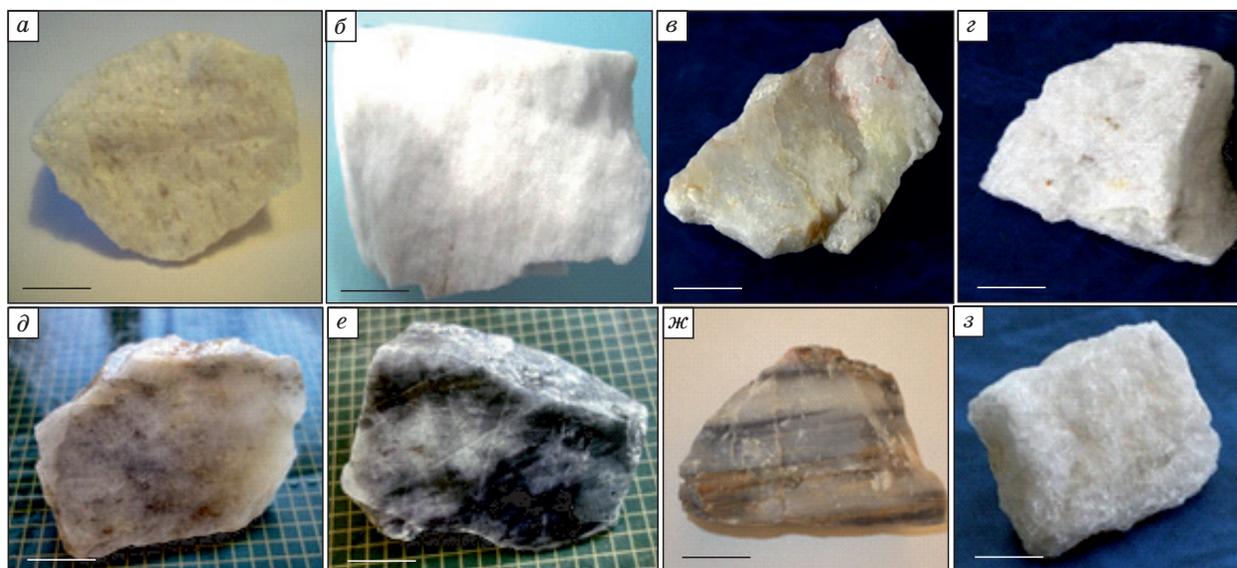
**Аналитические методы.** Для исследования флюидных включений (ФВ) в кварцитах были изготовлены двусторонне полированные прозрачные пластины толщиной 0.3—0.5 мм. Предварительное визуальное изучение препаратов проводилось как в проходящем, так и в отраженном свете с помощью микроскопа Olympus BX 51. Затем от пластины механически отделяли участки зерен кварца (от  $3 \times 3$  до  $4 \times 4$  мм), содержащие ФВ, для микрокриотермометрических измерений. Фотографирование объектов производилось фотокамерами PixeLink 1394 и QImaging MicroPublisher 5.0 RTV. Микрокриотермометрические параметры были замерены с помощью криотермокамеры Linkam THMSG-600 (ЦКП «Изотопно-геохимические исследования» ИГХ СО РАН). Она оборудована управляющим программным обеспечением LinkSys 32-DV и позволяет измерять температуры фазовых переходов в интервале от  $-196$  до  $+600$  °С. Точность измерений составляет  $\pm 0.1$  °С в интервале температур от  $-20$  до  $+80$  °С и  $\pm 1$  °С за пределами этого интервала. Температуры полной и частичной гомогенизации газового пузыря в жидкость фиксировали в момент его исчезновения при нагревании препарата в криотермокамере. Концентрации солей и давления рассчитывались в программе FLINCOR [Brown, 1989], а также с использованием данных из [Bodnar et al., 1994]. Результаты для суперкварцитов приведены в работе [Волкова и др., 2017].

Содержание летучих в кварците определяли методом кинетической термодесорбционной масс-спектрометрии с количественным анализом потоков веществ, выделяющихся в высокий вакуум при поэтапном нагреве образца с определенной степенью дискретности



**Рис. 1. Схематическая геологическая карта западной части Гарганского блока:**

1 — фундамент Гарганского блока; 2—4 — чехол Гарганского блока; 2 — кварциты, 3 — сланцы, 4 — карбонаты; 5 — оphiолитовый 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.



**Рис. 2. Образцы кварцевого материала:**

*a* — суперкварциты, *б* — мелкозернистые кварциты, *в* — сливной кварцит, *г* — крупнозернистые кварциты, *д* — урда-гарганские кварциты первого типа, *е* — урда-гарганские кварциты второго типа, *ж* — кварциты Уренгенурского блока, *з* — гранулированный кварц аначи-чипикетской группы жил. Масштабная линейка 1 см.

от комнатной температуры до 1400 °С. Образцы готовили в виде кварцевой крупки размером 174—450 мкм. Схема пробоподготовки для термодесорбционной масс-спектрометрии включает следующие процессы: ручное измельчение куска кварцита до фракции 50 мм; промывание куска; дробление куска в щековой дробилке с использованием щек из карбида вольфрама до получения фракции 10 мм; классификация фракции 2—10 мм; химическое травление фракции кварцита 2—10 мм 10 %-м раствором HCl и сушка; измельчение в кварцевой мельнице и выделение фракции 174—450 мкм. Измерения проведены В.А. Крейсбергом на химическом факультете МГУ. Подготовленный образец помещали в ампулу из отожженного кварцевого стекла и вакуумировали в течение суток. Все слабосвязанные, физически адсорбированные примеси удаляли в высоком вакууме ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  Па) перед масс-спектрометрическим отжигом. При последующем нагреве с шагом 200 °С непрерывно регистрировали кинетику выделения воды; на изотермических ступенях регистрировался весь масс-спектр выделяющихся газообразных продуктов [Крейсберг и др., 2007].

Состав водного раствора ФВ исследовали методом ЛА-ИСП-МС. Данные получены на установке, включающей квадрупольный масс-спектрометр NexION 300D и лазерную абляционную платформу NWR-213. Сигналы измерялись для пятидесяти элементов [Махлянова и др., 2015].

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, при 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 смесью HF и HNO<sub>3</sub> 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 и примеси переводили в 3 %-е азотнокислые растворы. Для ослабления взаимного влияния элементов полученные растворы проб перед измерением спектров дополнительно разбавляли. С целью уменьшения уровня концентраций элементов в растворах контрольного опыта и повышения точности измерений химическую пробоподготовку проводили в специальном помещении (класс 1000). Использовали посуду из полимерных материалов и сверхчистые реагенты: кислоты квалификации ОСЧ, дополнительно очищенные методом суббуйлинговой 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 (Spx, 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 ( $C_{\min}$ ), 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 получены из 2—3 параллельных навесок, относительная погрешность определения составляет от 4 до 45 % в зависимости от анализа и уровня его содержания.

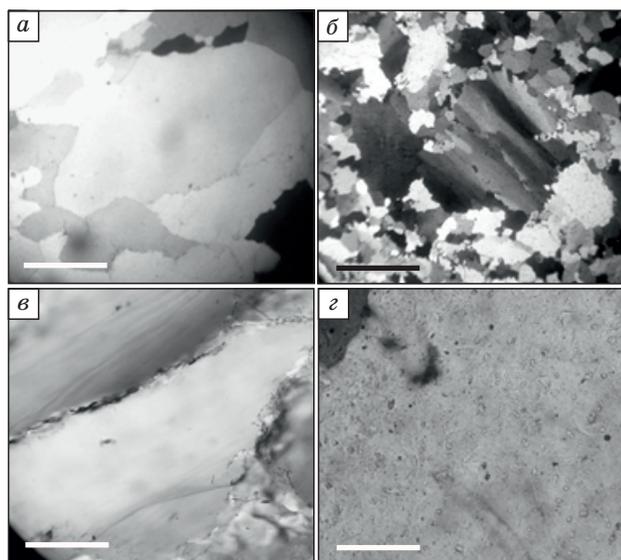
Спектры поглощения прозрачных отполированных плоскопараллельных пластинок из кварцевого стекла толщиной от 1.5 до 3.5 мм измерялись на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 в спектральном диапазоне от 190 до 2500 нм, а в ИК диапазоне от 2500 до 3500 нм измерялись на ИК-Фурье спектрометре Varian Excalibur FTIR. Полученные спектры корректировались на отражение согласно формуле Френеля для нормально падающего луча.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Высокочистые кварциты Бурал-Сардыкского месторождения Ока-Урикского блока, названные ранее [Воробьев и др., 2003] «суперкварцитами» (см. рис. 2, *а*), представляют собой мономинеральную кварцевую породу (более 99.9 % кварца) белого цвета с порфиробластовой структурой. На фоне мелкозернистых (< 0.2 мм) и среднезернистых (0.2—2.0 мм) кварцевых агрегатов выделяются прозрачные бесцветные удлиненные зерна кварца размером до 3 мм. Они располагаются либо субпараллельно друг другу, либо не имеют четкой ориентации [Непомнящих и др., 2017]. Форма зерен показана на рис. 3, *а*. В суперкварците выделяются две генерации кварца (см. рис. 3, *б*). Первая генерация кварца представляет собой крупные (до 3 мм), удлиненные зерна, для которых характерна пластическая деформация (блочно-волнистое погасание) и хрупкая деформация (отдельные трещины и системы трещин). Зерна кварца второй генерации характеризуются неровными границами и наличием мелкодисперсного графита, который развивается по трещинам (см. рис. 3, *в*) и по границам зерен (см. рис. 3, *в*, *г*). Кроме того, преимущественно по границам зерен кварца встречаются редкие иголки серицита. Первичные флюидные включения приурочены к зонам роста, вторичные — к залеченным трещинам. Кварц второй генерации (60—70 %) образован зернами, форма которых практически изометричная, границы прямолинейные и четкие. Деформации как хрупкие, так и пластические в нем не наблюдаются [Непомнящих, 2017; Аюржанаева, 2020].

Мелкозернистые кварциты (см. рис. 2, *б*) отличаются от суперкварцитов относительной однородностью агрегатов по форме и размерам; они сложены микро- и мелкозернистым кварцем (< 0.1 мм) и представляют тонкозернистую мономинеральную породу белого цвета с порфиробластовой структурой. Порфиробласты размером до 0.8—1.0 мм имеют удлиненный облик и располагаются относительно друг друга субпараллельно. В площади шлифа порфиробласты развиты неравномерно. Для них характерны извилистые (изъеденные) границы, волнистое погасание и наличие трещин. Основная тонкозернистая масса (~90 %) представлена зернами размером 0.12—0.30 мм, которые имеют четкие прямолинейные границы и прямое погасание. В мелкозернистом кварците выделяются две генерации кварца (рис. 4). Первая генерация кварца представлена порфиробластами, для которых характерны ксеноформные формы с извилистыми границами и деформации как хрупкие, так и пластические (трещины, волнистое погасание соответственно) (см. рис. 4, *а*). Вторая генерация представлена вмещающим тонкозернистым кварцем (новообразованный кварц), форма зерен которого практически изометричная, границы прямолинейные и четкие. Деформации как хрупкие, так и пластические отсутствуют (см. рис. 4, *б*).

В обеих разновидностях кварца выявлены единичные включения диккита, алунита, пирита, серицита, а также тонкие прожилки и точки углеродистого вещества в межзерновом пространстве. Флюидные включения в кварцевых агрегатах суперкварцитов и мелкозернистых кварцитах Ока-Урикского блока достигают 18 мкм и распространяются преимущественно по пересекающимся

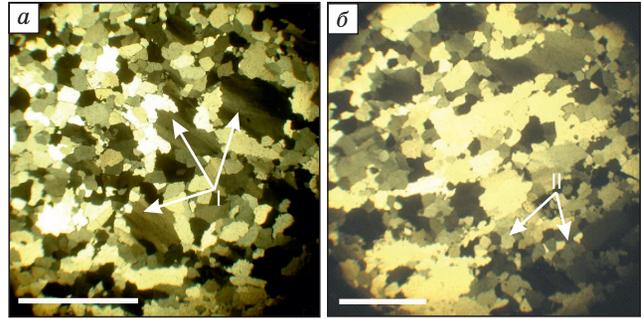


**Рис. 3. Суперкварцит:**

*а* — форма зерен кварца; *б* — текстура суперкварцита, *в* — кварц первой генерации, *г* — включения графита. Масштабная линейка: *а*, *б* — 1 мм; *в* — 500 мкм; *г* — 100 мкм.

#### Рис. 4. Мелкозернистый кварцит:

*a* — порфиробласты размером до 0.8—1.0 мм. Стрелками показан кварц первой генерации. *б* — тонкозернистый кварц второй генерации. Масштабная линейка 1 мм.



трещинам, в межзерновом пространстве и реже внутри зерен (см. рис. 5, *a*, *б*). Встречаются уплощенные ФВ изометричной, округлой и сложной формы. Расчетная концентрация солей в составе флюида соответствует: 5.5—5.7 мас. % экв. NaCl — для суперкварцита и 9.1—9.4 мас. % экв. NaCl — для мелкозернистого кварцита [Волкова и др., 2017].

Сливной кварцит (см. рис. 2, *в*) отличается от других видов кварцита характерным на фоне белого сахаровидного кварцита обликом, размерами зерен и их соотношением. Текстура массивная. Микроструктура пород гранобластовая, представлена агрегатами от мелко- до крупнобластовой размерности (рис. 6). В этих породах мелкозернистые реликты (около 25 % твердых веществ) заполняют пространство между крупными и преимущественно гигантскими (> 5 мм) кварцевыми агрегатами, составляющими 75 % твердых веществ; наблюдаются единичные чешуйки серицита (см. рис. 6). Флюидные включения имеют сложную трубчатую и удлиненно-овальную форму, соотношение двухфазных (газ—жидкость) и однофазных (жидкость) составляет 60:40. Размер ФВ достигает 40 мкм, располагаются они внутри зерен кварца и реже в межзерновых пространствах (см. рис. 5, *в*). Зерна сливного кварцита имеют более высокую флюидонасыщенность, чем зерна суперкварцита. Расчетная концентрация солей в составе жидкости соответствует 8—10 мас. % экв. NaCl.

Крупнозернистые кварциты (см. рис. 2, *з*) северо-восточного участка сложены в основном (99.5 %) разноразмерными агрегатами кварца. Размер зерен колеблется в широких пределах от <0.1 до 1.5 мм. Границы зерен округлые. Минеральные включения представлены единичными иглами серицита.

Урда-Гарганский первый тип кварцитов (см. рис. 2, *д*) характеризуется массивной микротекстурой. На микроуровне в кварцитах этого типа наблюдаются линейные структуры. Порода имеет гетерогранобластовую микроструктуру, от мелкобластовых до крупнобластовых структур, иногда порфиробластовых. Порода состоит из агрегатов кварца на 99.5—99.9 %. В образцах могут присутствовать неравномерно распределенные волокна, чешуйки и иглы серицита размером менее 0.1 мм. Серицит также может заполнять поперечные трещины в породе. Флюидные включения образуют широкие цепочки и ленты, протянувшиеся через несколько зерен. Эти ленты флюидных включений часто пересекаются, реже идут параллельно. Ширина цепочек составляет 5—20 мкм (рис. 7). Ширина полос достигает 150 мкм. Внутри зерен кварца, в их центральной части, флюидные включения представлены в небольшом количестве, в основном они располагаются по краям зерен и в межзерновом пространстве. В этом типе кварцитов преобладают включения водно-солевого состава. Наиболее распространены двухфазные (жидкие и газовые) включения (размером 20—43 мкм), реже встречаются однофазные включения. Температура плавления льда двухфазных включений определяется в пределах от –9.2 до –7.9 °С, общая температура гомогенизации: для одних включений составляет 170—175 °С, для других — 350—390 °С.

Второй тип урда-гараганских кварцитов (см. рис. 2, *е*) характеризуется слоистой, слоисто-перистой и пятнистой текстурой. Слоистая текстура кварцита представляет собой чередование агрегатов кварцита в виде полос и линз различных размеров. Этот тип

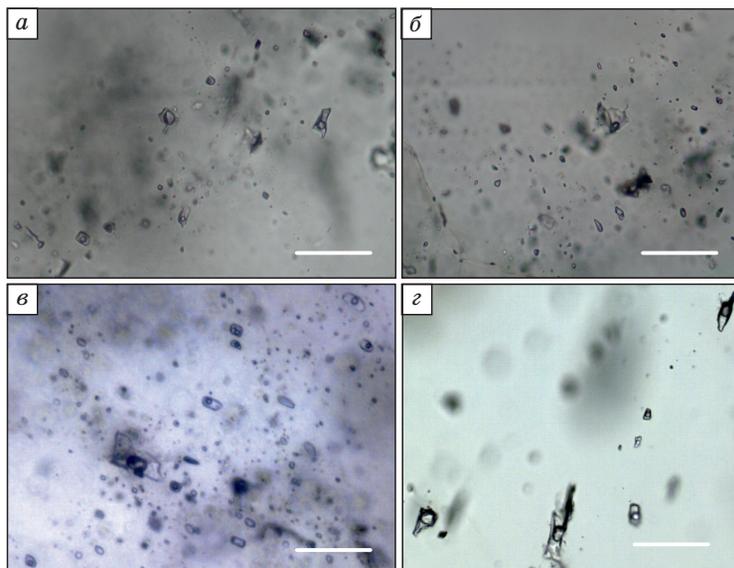
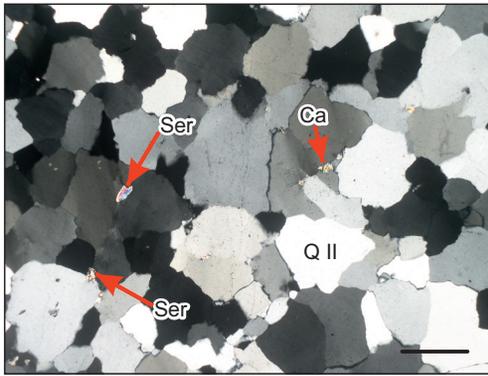


Рис. 5. Флюидные включения:  
*a* — суперкварцит; *б* — мелкозернистый кварцит; *в* — сливной кварцит; *з* — гранулированный кварц. Масштабная линейка 50 мкм.

#### Рис. 5. Флюидные включения:

*a* — суперкварцит; *б* — мелкозернистый кварцит; *в* — сливной кварцит; *з* — гранулированный кварц. Масштабная линейка 50 мкм.



**Рис. 6. Сливной кварцит.**

Ca — кальцит, Ser — серицит, Q II — вторая генерация кварца. Масштабная линейка 5 мм.

кварцитов содержит тонкие прослои углистого вещества, легко различимые на микроуровне между параллельными поляризаторами (рис. 8). Основные минеральные включения представлены серицитовыми чешуйками и углистым веществом, вероятно, в виде тонкодисперсного графита.

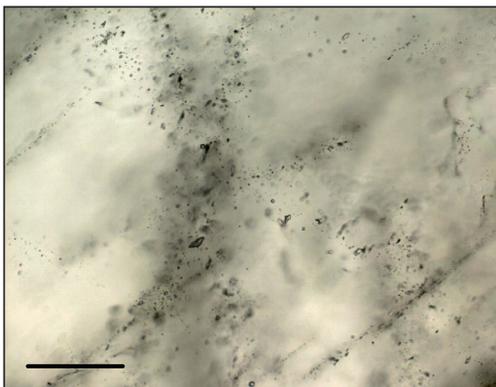
Кварциты Уренгенурского блока (см. рис. 2, ж) представляют собой слабоизмененные практически мономинеральные кварцевые породы массивной текстуры с различной

степенью проявления слоистости и полосчатости (рис. 9). На отдельных участках микроструктура породы порфиробластовая. В качестве второстепенных минералов в породах встречается мусковит и карбонаты. Количественный анализ минеральных фаз на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMN и микрозонде Superprobe JXA-8200 показал присутствие трех видов карбонатного материала: доломита, кальцита и сидерита. Кроме того, подтвердилось присутствие в породе мусковита (рис. 10, а). В качестве аксессуарных минералов обнаружен апатит, рутил, ксенотим (см. рис. 10). Установлено, что апатит чаще всего ассоциирует с карбонатами, а рутил и ксенотим с мусковитом (см. рис. 10, а). Визуально-микроскопические исследования образцов как в проходящем, так и в отраженном свете не выявили ФВ в кварце.

Гранулированный кварц аначхи-чипикетской группы жил (см. рис. 2, з) сложен гиганто-, крупно-, средне- и мелкозернистыми агрегатами в соотношении 5:10:70:15 % твердого тела. В качестве постоянной примеси во всех образцах гранулированного кварца присутствуют иголки и чешуйки мусковита, которые распределены в породе неравномерно. Количественный анализ минеральных фаз на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMN выявил также рутил в ассоциации с мусковитом. В отдельных пробах встречаются единичные чешуйки биотита и каолинит, встречается гётит и сидерит. ФВ обычно имеют каплевидную или округлую форму, располагаются в виде цепочек по границам зерен. Также наблюдаются ФВ внутри зерен и по трещинам. Двухфазные ФВ содержат воду и газообразный  $\text{CO}_2$ . Трехфазные ФВ содержат, кроме  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  в двух формах (жидкой и газообразной). Кроме того, наблюдаются однофазные газообразные ФВ, содержащие плотный  $\text{CO}_2$ .

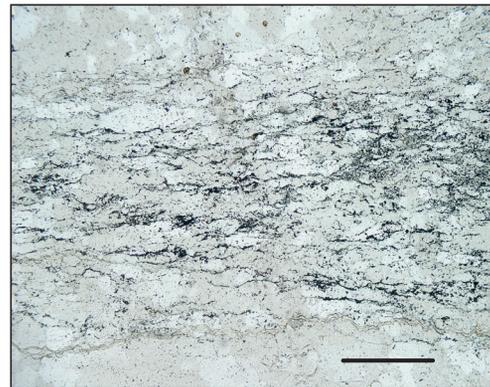
Содержание газообразного компонента во ФВ определяли методом термодесорбционной масс-спектрометрии. Данные измерений представлены в табл. 1.

Содержание газообразных компонентов в кварце является важным показателем качества сырья. Важнейшей качественной характеристикой кварца, как и сырья для плавки качественного кварцевого стекла, является не общее содержание летучих, а содержание высокотемпературных форм примесей, которые удаляются за продолжительное время при термообработке и во многом определяют прозрачность и образование пузырей в полученном стекле. Особое значение здесь, несомненно, имеет вода как основная примесь в кварце, не подвергавшемся высокотемпературной термической обработке. Кроме



**Рис. 7. Флюидные включения в кварцитах первой разновидности Урда-Гаргана.**

Масштабная линейка 50 мкм.



**Рис. 8. Кварцит второй разновидности Урда-Гаргана.**

Масштабная линейка 5 мм.

Таблица 1. Содержание основных летучих компонент во флюидных включениях (г/т)

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 °C	≥ 600 °C	Всего								
Суперкварцит	59	66	124	2.4	9	3.7	7.9	0.2	1.9	0.8	0.2
Мелкозернистый	78	77	155	4.3	7	3.8	7.4	0.3	0.3	0.1	0.1
Сливной кварц	177	285	463	8.1	20	5.8	16	0.1	0.8	0.02	0.5
Кварцит северо-восточного участка	55	65	120	4.9	22	3.2	14	0.1	0.4	0.1	0.1
Кварцит блока Уренгенур	65	75	140	4.0	10	2.4	7.3	0.0	0.3	0.1	0.2
Гранулированный кварц жилы 2821	69	38	107	22	4	4.8	12	0.1	0.1	0.1	0.1

Примечание. C<sub>x</sub>H<sub>x</sub> — углеводороды, ΣC — суммарное содержание углерода в углеродсодержащих примесях.

того, содержание CO во флюидных включениях важно для получения прозрачного кварцевого стекла. В работе [Крейсберг и др., 2007] показано, что если содержание CO превышает 15—20 г/т, то плавление этого сырья приводит к появлению в стекле темных пятен из-за взаимодействия в расплаве включений графита и кремнезема и образованию монооксида кремния.

Исследуемые образцы можно разделить на три группы по высокотемпературной воде. К первой группе с высокотемпературной водностью менее 40 г/т относится гранулированный кварц из жилы 2821 анахчи-чипикетской группы. Ко второй группе с высокотемпературной водностью менее 80 г/т можно отнести суперкварциты и мелкозернистые кварциты Бурал-Сардыкского месторождения, крупнозернистые кварциты северо-восточного участка Ока-Урикского блока и кварциты Уренгенурского блока.

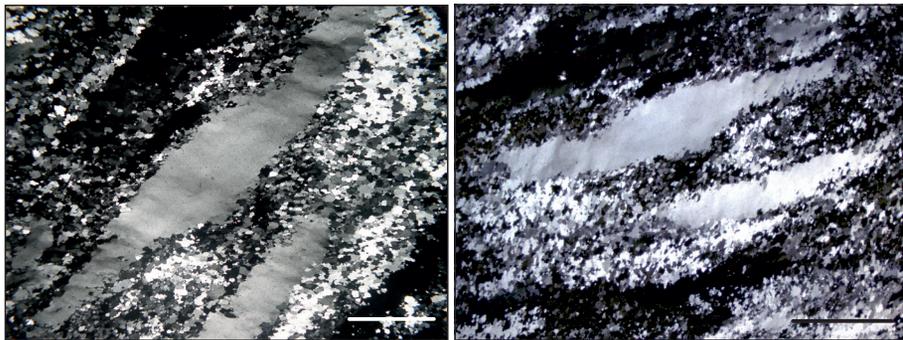


Рис. 9. Микроструктура кварцита Уренгенур.

В центре порфиробласты кварца разнообразной формы среди основной массы мелко- и микробластовых агрегатов. Масштабная линейка 1 мм. Фото сделано при скрещенных николях.

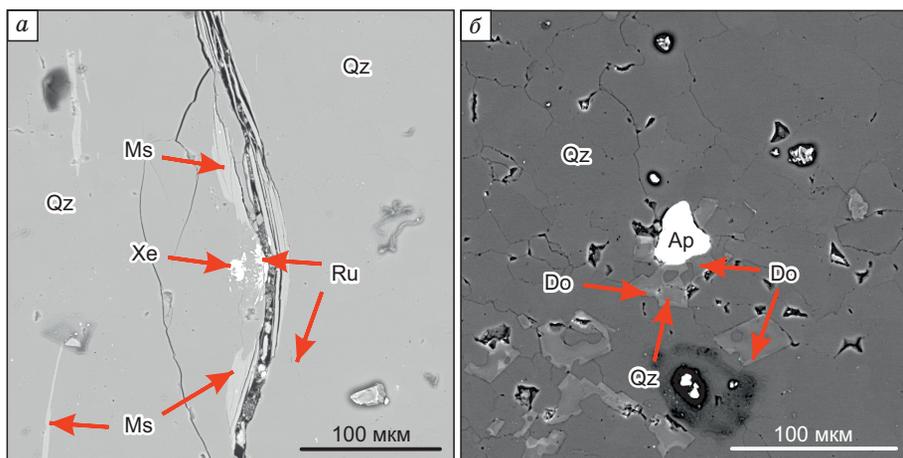


Рис. 10. Включения в кварцитах Уренгенурского участка:

*a* — по трещине развивается мусковит (Ms) в ассоциации с рутилом (Ru) и цирконом (Zr); *b* — каемки доломита (Do) вокруг кварцевых агрегатов (Qz) и включения апатита (Ap) в кварцитах Уренгенурского участка, Xe — ксенотим.

Таблица 2. Содержания основных элементов в образцах суперкварцита по данным ЛА-ИСП-МС метода, г/т

Тип области	<sup>7</sup> Li	<sup>11</sup> B	<sup>23</sup> Na	<sup>24</sup> Mg	<sup>27</sup> Al	<sup>39</sup> K	<sup>44</sup> Ca
Оптически чистая область	0.58	0.35	0.12	8.20	0.15	0.72	0.21
Область скоплений ФВ	0.67	0.39	1.04	6.02	0.24	0.61	0.24

Сливной кварцит юго-западного участка относится к третьей группе. Выход оксида углерода СО из исследованных образцов превышает критическую величину 15 г/т только для образцов сливных кварцитов юго-западного участка и крупнозернистых кварцитов северо-восточного участка Ока-Урикского блока.

Проведен ЛА-ИСП-МС анализ оптически чистых зон (свободных от флюидных и минеральных включений) суперкварцита и зон со скоплениями ФВ. Из-за малого размера ФВ нам пришлось исследовать эти зоны вместо отдельных ФВ. Хотя этот локальный метод позволяет изучать объекты размером до 5 мкм, количество вещества в мелких индивидуальных ФВ недостаточно для регистрации стабильного аналитического сигнала. Анализ таких объектов проводился ранее, и настройка оптимальных параметров позволила добиться эффективной абляции материала [Махлянова и др., 2015; Доржеева и др., 2020].

Содержание основных элементов в образцах суперкварцита рассчитывали, используя в качестве эталона синтетическое стекло NIST SRM 612-23 [Jochum et al., 2011; Доржеева и др., 2020]. Измерения проводились последовательно; каждое из них включало лазерную абляцию стандарта (оптически чистого материала) и последующий анализ кластера исследуемого образца. Содержание каждого элемента рассчитывали по результатам двух параллельных измерений. Зарегистрированные аналитические сигналы использовали для оценки содержания основных элементов в зонах скопления ФВ. Содержание К, Li, В и Са в оптически чистых зонах и в зонах скопления ФВ примерно одинаково и изменяется только в пределах погрешности измерений. Содержание Na в зонах ФВ на порядок выше, чем в чистых зонах (табл. 2), т. е. можно сделать вывод, что Na является основным щелочным элементом в водном растворе ФВ.

Элементный состав примесей определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Методика определения подробно описана в [Непомнящих и др., 2017]. Образцы для анализа готовили методом термического дробления и последующего истирания в кварцевом истирателе до кварцевой крупки гранулометрическим составом 175—450 мкм. Методика пробоподготовки описана в [Непомнящих и др., 2018а]. Из анализа табл. 3 видно, что минимальное содержание примесей содержится в гранулированном кварце, вторую группу составляют суперкварцит и сливной кварцит. Третью группу составляют мелкозернистые кварциты Бурал-Сардыкского месторождения, крупнозернистые кварциты северо-восточного участка Ока-Урикского блока и сливные кварциты Урда-Гарганского блока. К четвертой группе относятся кварциты Уренгенурского блока.

Химическое обогащение исходной кварцевой крупки проводили в смеси кислот 20 % HCl + 10 % HF при соотношении жидкости к твердой фазе (Ж:Т) 2:1. Кварцевая крупка была высушена в вакуумном сушильном шкафу при температуре 120 °С. Содержание примесей в кварцевых концентратах всех типов обогащенных образцов кварцевого материала приведено в табл. 4.

Анализ таблицы показывает, что суперкварциты наиболее легко обогащаются. Следует отметить, что из сливного кварцита при стандартной схеме обогащения практически не удаляется Na. Это связано, вероятно, с тем, что в сливном кварците основная часть ФВ расположена внутри зерен кварца. А поскольку Na является основным щелочным элементом ФВ, то при обычной процедуре химического обо-

Таблица 3. Массовые доли примесей в исходных образцах, г/т

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
Суперкварцит	6	27	1.7	0.8	1	0.2	0.02	3.5	6.3	0.1	46.6
Мелкозернистый	7.1	66	2.4	4.6	4.4	0.2	0.09	5.9	24	0.1	115
Сливной	4.9	10	0.3	7.3	0.9	0.2	0.1	20	6.2	0.3	51
Кварцит северо-восточного участка	5.1	63	1.5	2.7	3	0.1	0.01	4.1	24	0.1	103
Тип 1 кварцит участка Урда-Гарган	17	59	3.2	20	10	0.3	0.9	6	22	0.1	138
Тип 2 кварцит участка Урда-Гарган	29	84	3.6	6.7	6.4	0.2	0.9	6.5	34	0.1	171
Уренгенур	14	234	17.5	186	51	0.1	0.9	6.8	124	0.1	634
Гранулированный кварц жилы 2821	2.9	20	2.5	1.1	0.4	0.03	0.01	2.9	2.4	0.2	32.5

Примечание. Здесь и в табл. 4: технолог — О.Н. Соломеин, анализы выполнены В.Ю. Пономаревой.

Таблица 4. Массовые доли примесей в кварцевых концентратах после ХО, г/т

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
Суперкварцит	0.9	4.5	0.8	0.7	0.2	0.14	0.005	2.5	0.5	0.12	10.4
Мелкозернистый	0.6	9.3	1.1	1.3	1.3	0.12	0.004	4	2.3	0.14	20.2
Сливной	0.7	7.3	0.4	5.6	0.4	0.2	0.07	20	3.6	0.4	40
Кварцит северо-восточного участка	1.6	9.9	0.8	2.1	0.6	0.04	0.004	1.8	2.5	0.02	19.9
Тип 1 кварцит участка Урда-Гарган	0.2	7.3	1	2.8	0.4	0.1	0.01	4.4	1	0.1	17
Тип 2 кварцит участка Урда-Гарган	0.3	10.0	2.4	2.7	0.6	0.09	0.049	4.5	1.8	0.15	22.6
Уренгенур	1.1	12.9	5.1	18.6	2.8	0.1	0.1	2.9	2.6	0.1	46
Гранулированный кварц жилы 2821	0.8	5.0	0.5	0.6	0.3	0.03	0.002	3.4	0.7	0.2	11.5

Таблица 5. Массовые доли примесей в кварцевых концентратах после дополнительной обработки и ХО, г/т

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
Суперкварцит*	0.6	3.9	0.6	0.4	0.2	0.1	0.002	0.2	0.3	0.1	6.4
Сливной**	0.7	9.9	0.3	2.9	0.8	0.18	0.07	1.7	1.7	0.4	18.7
Сливной***	0.7	5.3	0.2	2	0.5	0.11	0.05	1.1	0.9	0.4	11.3
Уренгенур****	1.1	11.1	1.8	1.7	1.4	0.08	0.06	2.8	1.9	0.1	22

\* ХО, прокалка при 1450 °С — 3 ч и ХО.

\*\* ХО, прокалка при температуре 1450 °С — 3 ч.;

\*\*\* ХО после прокалки.

\*\*\*\* Перед химическим обогащением проведена обработка кварцевой крупки уренгенурского кварцита соляной кислотой в течение 3 ч.

гащения ФВ замкнуты и Na не удаляется. Для удаления натрия, по-видимому, требуется высокотемпературная прокалка для вскрытия ФВ. В таблице 5 представлены результаты дополнительного обогащения суперкварцитов, сливных и кварцитов Уренгенурского блока. Дополнительная прокалка концентратов из суперкварцитов и сливного кварца при температуре 1450 °С приводит к существенному снижению содержания Na. Это подтверждает наше предположение о вскрытии ФВ и удалении Na из системы. Основной минеральной примесью в кварцитах Уренгенурского блока являются карбонаты, которые хорошо растворяются в соляной кислоте. Предварительное обогащение в соляной кислоте приводит к существенному уменьшению концентрации кальция в концентратах (см. табл. 5).

Из всех типов кварцитов и кварца, кроме типа 2 Урда-Гарганского блока, методом вакуумно-компрессионной плавки обогащенных кварцевых концентратов в графитовых тиглях при давлении 5 бар получены образцы прозрачных кварцевых стекол. Из типа 2 кварцитов Урда-Гарганского блока получается непрозрачное кварцевое стекло [Непомнящих и др., 2019], несмотря на то, что по обогащению эти два типа мало отличаются. Это связано с тем, что 2-я разновидность кварцитов существенно отличается от 1-й достаточно высоким содержанием углистого вещества. Методика получения кварцевого стекла описана в работе [Непомнящих и др., 2017].

Спектры поглощения кварцевых стекол приведены на рис. 11. Из анализа рисунков видно, что все полученные стекла характеризуются высоким светопропусканием в широкой области спектра и соответствуют параметрам так называемого «сухого» стекла марки КИ (ГОСТ 15130-86). В спектрах поглощения полученных образцов в области 2700—2800 нм отсутствует полоса, связанная с поглощением ОН групп. Максимальной прозрачностью обладают стекла, полученные на основе кварцевых концентратов из супер-

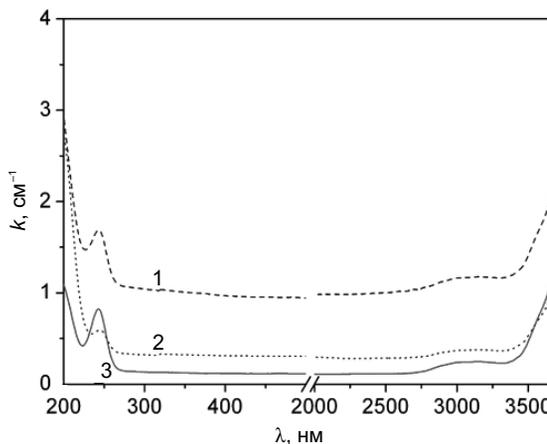


Рис. 11. Спектры поглощения кварцевых стекол из различных типов кварцевых концентратов:

1 (штриховая линия) — мелкозернистый кварцит, 2 (пунктир) — гранулированный кварц Чипикет, 3 (сплошная линия) — суперкварцит.

кварцитов. Эти концентраты обладают максимальной чистотой (см. табл. 4, 5) и, как следствие, минимальным количеством светорассеивающих мелких пузырей. Подъем пьедестала спектра поглощения для других стекол определяется большей степенью «пузырности». Стекло, полученное из мелкозернистого кварцита, имеет максимальное количество газовых пузырей и максимально высокий пьедестал нулевой линии в спектре поглощения. Спектры поглощения стекол, полученных из кварцевых концентратов на основе кварцитов Уренгенурского блока, крупнозернистого кварцита Северо-Восточного участка и сливного кварцита, идентичны кривой 2 и поэтому в работе не обсуждаются. Повышение давления компрессии до 25 бар должно привести к полному удалению газовых пузырей и, следовательно, к понижению нулевой линии спектра поглощения всех типов стекол. Таким образом, представленные в работе разновидности природного кварцевого сырья Восточного Саяна позволяют получать так называемое «сухое» оптическое кварцевое стекло.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе детального изучения структурно-текстурных характеристик, минеральных и флюидных включений, химического состава и степени обогатимости кварцитов и свойств полученного кварцевого стекла нами выделены для получения высокочистых кварцевых концентратов семь основных продуктивных разновидностей кварцитов Гарганского кварценосного района.

Показано, что все выделенные разновидности кварцитов представляют собой практически мономинеральную кварцевую породу с различным типом минеральных и флюидных включений. Типы минеральных и флюидных включений определяют параметры и схему процессов получения и обогащения кварцевых концентратов.

Разработаны и опробованы схемы обогащения, и получены кварцевые концентраты высокой и ультравысокой степени чистоты.

Из кварцевых концентратов, кроме типа 2 Урда-Гарганского блока, получены прозрачные «сухие» стекла без поглощения в области ОН групп.

Авторы благодарят сотрудников ИГХ СО РАН О.Н. Соломеина, В.Ю. Пономареву за выполнение химико-аналитических и технологических работ.

Работа выполнена по проекту № 0284-2021-0004 государственного задания ИГХ СО РАН. Аналитические исследования проведены на оборудовании ЦКП «Изотопно-геохимические исследования» ИГХ СО РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

**Анфилогов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Никандрова Н.К.** Геологическое строение и генезис кварцевых жил уфалейского комплекса на примере жилы 2136 // ДАН, 2016, т. 466, № 4, с. 443—446, doi: 10.7868/S0869565216040150.

**Аюржанаева Д.Ц., Федоров А.М., Мазукабзов А.М., Непомнящих А.И., Очирова Э.А., Посохов В.Ф.** Механизмы формирования химически чистых кварцитов Бурал-Сардыкского месторождения // Геология и геофизика, 2020, т. 61 (10), с. 1316—1330, doi: 10.15372/GiG2020106.

**Белковский А.И.** Минерагения месторождений особо чистого кварца «уфалейского» типа (Центрально-Уральское поднятие, Уфалейский метаморфический блок, Средний Урал) // Литосфера, 2013, № 6, с. 73—87.

**Волкова М.Г., Непомнящих А.И., Федоров А.М., Махлянова А.М., Брянский Н.В.** Флюидные включения в «суперкварцитах» месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (9), с. 1324—1331, doi: 10.15372/GiG20170905.

**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.

**Галиахметова Л.Х., Быдтаева Н.Г., Непряхин А.Е.** Перспективы Мало-Чипикетской кварценосной зоны на кварцевое сырье высокого качества // Георесурсы, 2019, т. 21, № 3, с. 99—106, doi: 10.18599/grs.2019.3.99-106.

**Доржиева А.М., Брянский Н.В., Непомнящих А.И.** Преимущества и ограничения метода масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором при локальном определении микроэлементного состава флюидных включений в кварцитах месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян, Бурятия) // Физика и химия стекла, 2020, т. 46, № 1, с. 56—63, doi: 10.31857/S0132665120010059.

**Крейсберг В.А., Ракчеев В.П., Серых Н.М., Борисов Л.А.** Диагностика газовой-жидких примесей в кварце масс-спектрометрическим методом // Разведка и охрана недр, 2007, № 10, с. 12—18.

**Кузнецов А.Б., Летникова Е.Ф., Вишневская И.А., Константинова Г.В., Кутявин Э.П., Гелетий Н.К.** Sr-хемостратиграфия карбонатных отложений осадочного чехла Тувино-Монгольского микроконтинента // ДАН, 2010, т. 432, № 3, с. 350—355.

- Кузьмичев А.Б.** Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. М., Пробел-2000, 2004, 192 с.
- Кузьмичев А.Б., Журавлев Д.З., Бибилова Е.В., Кирилова Т.И.** Верхнерифейские (790 млн лет) гранитоиды в Тувино-Монгольском массиве: свидетельство раннебайкальского орогенеза // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (10), с. 1379—1383.
- Малышев А.Г.** Особенности формирования кварцевых жил в Патомском нагорье // ДАН, 1987, т. 292, № 2, с. 430—432.
- Махлянова А.М., Брянский Н.В., Непомнящих А.И.** Применение лазерной абляции для исследования газовой-жидких включений в природном кварце методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Изв. РАН. Сер. физ., 2015, т. 79, № 2, с. 226—229, doi: 10.7868/S0367676515020180.
- 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., Сокольников 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.
- Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Сизова Т.Ю., Спиридонов А.М., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю.** Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла, 2018а, т. 44, № 2, с. 169—177.
- Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П., Федоров А.М.** Кварцевые концентраты на основе сливного кварцита // Неорганические материалы, 2018б, т. 54, № 8, с. 850—853, doi: 10.1134/S0002337X18080134.
- Непомнящих А.И., Жабоедов А.П., Волкова М.Г., Федоров А.М., Яшин В.Н.** Комбинированная технология обогащения кварцитов Восточного Саяна // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2019, № 3, с. 113—121, doi: 10.15372/FTPRPI20190314.
- Решина С.А.** Месторождение жильного кварца и горного хрусталя Желанное. Екатеринбург, Ин-т минералогии УрО РАН, 2016, 288 с.
- Федоров А.М., Макрыгина В.А., Будяк А.Е., Непомнящих А.И.** Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // ДАН, 2012, т. 442, № 2, с. 244—249.
- Федоров А.М., Макрыгина В.А., Мазукабзов А.М., Непомнящих А.И., Аюржанаева Д.Ц., Волкова М.Г.** Ресурсы кварцевого сырья Гарганской зоны Восточно-Саянского кварцитоносного района // Георесурсы, 2021, т. 23, № 4, с. 96—106, doi: 10.18599/grs.2021.4.11.
- Bodnar R.J., Vityk M.O.** Interpretation of microtermometric data for H<sub>2</sub>O–NaCl fluid inclusions // Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Application / Eds. B. De Vivo, M.L. Frezzotti. Virginia Tech, Pontignano, Siena, 1994, p. 117—130.
- Brown P.E.** FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data // Am. Mineral., 1989, v. 74, p. 1390—1393.
- Götze J., Pan Y.M., Müller A., Kotova E.L., Cerin D.** Trace element compositions and defect structures of high-purity quartz from the Southern Ural Region, Russia // Minerals, 2017, v. 7 (10), p. 189, doi: 10.3390/min7100189.
- Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D., Enzweiler J.** Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines // Geostand. Geoanal. Res., 2011, v. 35 (4), p. 397—429, doi: 10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x.
- Müller A., Ihlen P.M., Wanvik J.E., Flem B.** High-purity quartz mineralisation in kyanite quartzites, Norway // Miner. Deposita, 2007, v. 42, p. 523—535, doi: 10.1007/s00126-007-0124-8.
- Nepomnyashchikh A.I., Fedosenko V.A., Eremin V.P., Krasin B.A.** Low-cost multicrystalline silicon for solar cells, in: Silicon for the Chemical Industry VI. Loen, Norway, 2002, p. 191—196.
- Pan X.D., Li S.Q., Li Y.K., Guo P.H., Zhao X., Cai Y.S.** Resource, characteristic, purification and application of quartz: a review // Miner. Eng., 2022, v. 183, 107600, doi: 10.1016/j.mineng.2022.107600.
- Pizzini S.** Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost photovoltaics // Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2010, v. 94 (9), p. 1528—1533, doi: 10.1016/j.solmat.2010.01.016.
- Yong Zhang, Haibo Zhao, Lei Liu, Jiayong Pan, Likuan Zhu, Guoqi Liu, Xiaotian Zhang.** Timing of granite pegmatite-type high-purity quartz deposit in the Eastern Qinling, China: constraints from in-situ LA-ICP-MS trace analyses of quartz and monazite U–Pb dating // Acta Geochim., 2022, v. 41 (2), p. 197—207, doi: 10.1007/s11631-021-00505-y.