

43. Цюцкий С. С., Кусова Т. А. Каолиновые коры выветривания – новый потенциальный источник кварцевого сырья // Уральский геологический журнал. 2000. № 3 (15). С. 139–144.
44. Шатнов Ю.А., Костелов Н.П. Хрусталеносные месторождения России и СНГ. Александров: изд. ВНИИСИМС, 2005. 258 с.
45. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. Методические рекомендации. М.: ВИМС, 1991. 16 с.
46. Юргенсон Г.А. Типоморфизм, условия образования и рудоносность жильного кварца // Диссертация в виде научного доклада на соискание учёной степени д.г.-м.н. Чита, 1997. 139 с.
47. Brice J.C. Crystals for Quartz Resonator // Reviews of Modern Physics. 1985. V. 57. № 1. P. 105–146.
48. Jung L. High purity natural quartz. // Quartz Technology Inc. New. Jercey, 1992. 550 p.
49. Schröen W., Schmäedicke E., Thomas R. Geochemische Ubdersuchungen an pegmatitgazzen // Z. geol. Wiss. – 1988. 16, № 3. P. 229–244.
50. Single crystals and their application in the XXI century – 2004 // The International Yubilee Conference. Alexandrov / VNIISIMS, RANS, M.n.r. RF. 2004. P. 224; 226; 273–275.

МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ

Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

Природный кварц содержит, как правило, довольно большое количество примесей, которые могут находиться в различных формах – это твердые минеральные и газовой-жидкие включения (ГЖВ), пленочные, а также структурные примеси. Содержание примесей в кварце после операций технологического передела определяет спектр его использования в различных областях промышленности. Наиболее ценным являются кварцевые продукты, содержащие минимальное количество примесей. В частности в плавочных сортах кварца, используемых для плавки однокомпонентных кварцевых стекол, содержание элементов-примесей не должно превышать 20–30 ppm.

В зависимости от характера и количества примесей в кварцевом сырье подбираются соответствующие технологии его переработки для максимальной очистки кварца от примесных элементов. Основные традиционные способы обогащения кварца представлены в таблице 1.

Таблица 1

Примеси в кварцсодержащих породах и традиционные способы обогащения

Удаляемые примеси		Способы обогащения	Применяемые методы обогащения
Минеральные примеси	Глинистые	Механические	Промывка
	Зернистые		Сортировка, гравитация, сепарация магнитная и электрическая, флотация
	Пленочные		Механическая и химическая очистка поверхности
Включения внутри зерен кварца	Твердые	Физико-химические	Пирометаллургия
	Газовой-жидкие		Термообработка Химическое обогащение, гидрометаллургия

Если минеральные, газовой-жидкие включения и пленочные примеси могут быть удалены в той или иной степени с помощью различных механических и химических методов обогащения, то структурные примеси практически неудаимы и характеризуют предел обогатимости кварцевого сырья. В данной статье структурные примеси не рассматриваются (эта тема подробно затронута в предыдущем сборнике), основное внимание уделяется примесям, от которых зависит подбор технологий обогащения кварца.

Минеральные примеси

Минеральные примеси по способу их влияния на кварцевые стекла подразделяются на две группы. К первой группе относятся примеси, создающие остеклованные бесцветные включения в стеклах (слюды, хлорит, полевые шпаты, карбонаты, минералы группы эпидота), что приводит к образованию неоднородностей, «свилей» – полос стекла с аномальными физическими свойствами: пониженной термостойкостью, иным светопропусканием, что значительно снижает качество стекла. Во вторую группу входят примеси, образующие при расплаве окрашенные участки в стеклах (рудные, рутил и др.), что делает стекла непригодными для использования [1, 2]. Содержание этих включений лимитируется, в высококачественных концентратах сумма минеральных примесей не должна превышать $n \cdot 10^{-4}\%$.

Спектр сопутствующих минеральных примесей может быть достаточно разнообразен и специфичен, как для рудных провинций, районов, так и для отдельных месторождений и даже отдельных жил, что обусловлено рядом геологических факторов таких, как состав вмещающих пород, термодинамические условия образования и ряд других.

Природные жильные типы кварца, выявленные в Карелии, в зависимости от вмещающих пород и степени метаморфизма содержат различные минеральные примеси.

В жильном перекристаллизованном, гранулированном кварце, образованном в условиях амфиболитовой фации метаморфизма, вмещающими породами для которого являются амфиболиты, амфибол-биотитовые сланцы, кианитовые сланцы, характерны включения полевого шпата, кианита, серицита, биотита, кальцита, амфибола, рудных (ильменита, магнетита, пирита), эпидота, которые в основном приурочены к границам зерен кварца или вторичным трещинам (рис. 1). Мелкие зерна серицита и кальцита (0,02–0,05 мм) иногда встречаются по микротрещинам в зонах дислокаций.

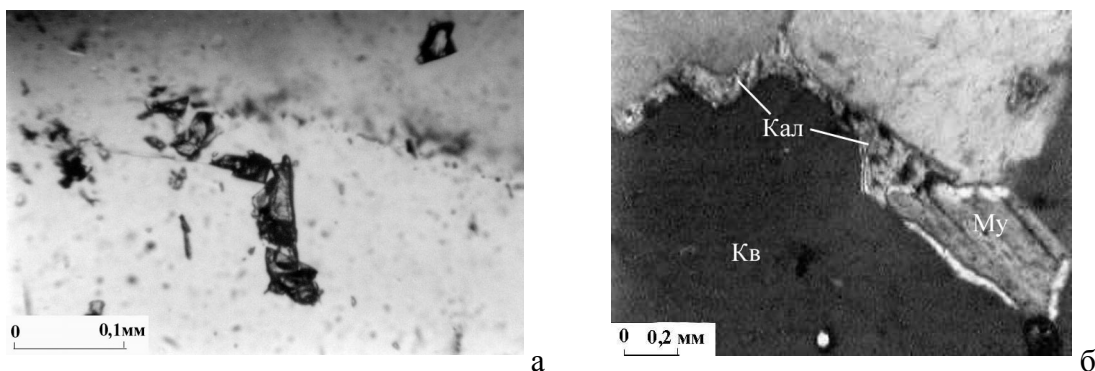


Рис. 1. Включения минералов в перекристаллизованном, гранулированном кварце (фото шлифов): а – эпидот (николи ||), б – кальцит, мусковит (николи+)

Для молочно-белого жильного кварца, образованного в условиях зеленосланцевой или низких ступеней амфиболитовой фации, в зависимости от вмещающих пород, типичными минералами-примесями являются серицит, хлорит, кальцит, полевой шпат, реже тальк и эпидот (рис. 2).

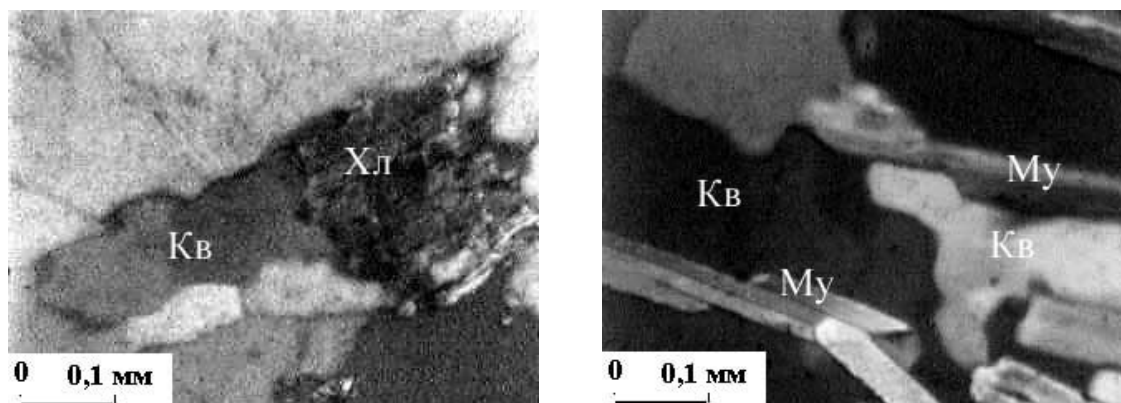


Рис. 2. Включения минералов в молочно-белом кварце (фото шлифов, николи+): а – хлорит, б – мусковит

С точки зрения обогатимости имеют значения возрастные соотношения минералов. В процессе роста жильный кварц может наследовать порообразующие минералы вмещающих пород, которые, как правило, находятся внутри зерен кварца и являются трудно удалимыми. Это чаще всего зерна мусковита в виде мелкодисперсных включений, а также могут быть включения кальцита и эпидота (рис. 3 а). Особый случай – это наличие тонких (<10 микрон) рутиловых включений (рис. 3 б).

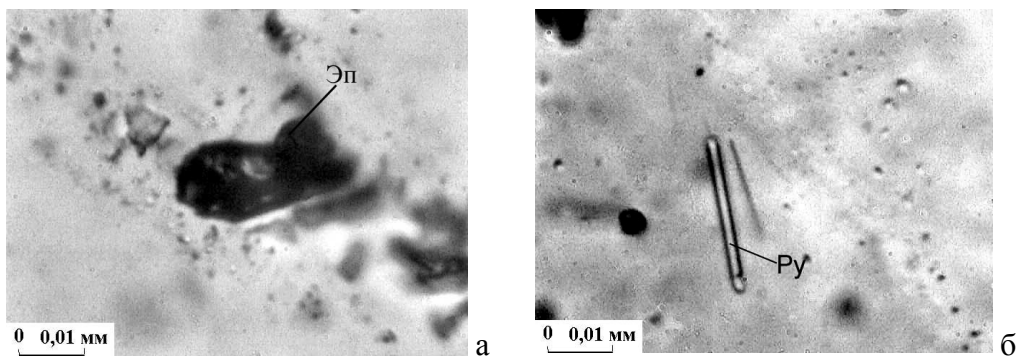


Рис. 3. Сингенетичные включения внутри зерен кварца (фото шлифов, николи ||): а – эпидот, б – рутил

Чистые рутиловые иглы из-за более высокой по сравнению с кварцем температуры плавления (1835°C и 1710°C соответственно) остаются в виде включений и приводят к образованию пузырьков в стекле при перегреве расплава [3]. Такие рутиловые иглы практически не удалимы из кварца, в результате чего в кварцевых концентратах, полученных при обогащении перекристаллизованного, гранулированного кварца, остаются повышенные содержания Ti, как видно из таблицы 2. Высокие содержания K, Ca, иногда Mg в жильном молочно-белом кварце в основном обусловлены мелкодисперсными включениями мусковита, кальцита, хлорита, эпидота.

Таблица 2

Содержание элементов-примесей в обогащенном кварце

Тип кварца	Название	Содержание элементов, ppm												Сумма, ppm	
		Al	Fe	K	Na	Ti	Li	Ca	Mg	Cu	Cr	Mn	Ni		Co
Жильный, перекристаллизованный, гранулированный	Рухнаволок*	24,5	2,1	7	24,8	11,5	0,93	4	0,4	0,2	1	0,2	1	1	78,63
	Хизоваара*	16,5	3	8,5	2,5	7,8	0,15	7	0,7	0,2	1	0,2	1	1	49,55
	Кукаозеро**	46	4	4,5	7,25	10	0,1	11,6	2,3	0,1	0,5	0,1	0,2	–	86,65
Жильный молочно-белый	Койкары**	79	3,7	17	59	0,4	0,1	24	3,3	0,2	0,1	–	–	–	186,8
	Фенькина Лампи*	41,9	11,2	21,8	66,4	1,4	0,32	23,1	10,5	0,2	1	0,6	1	1	180,3

Анализы выполнены в лаборатории * – ВНИИСИМС (Александров); ** – Tatsumori Corp. (Япония)

Вторичные эпигенетические минеральные включения, образующиеся в процессе метаморфических преобразований, перекристаллизации кварца, концентрируются в межзерновом пространстве, или по микро-трещинам и трещинкам отдельности (рис. 4). Они довольно легко вскрываются при дроблении и удаляются в процессах обогащения.

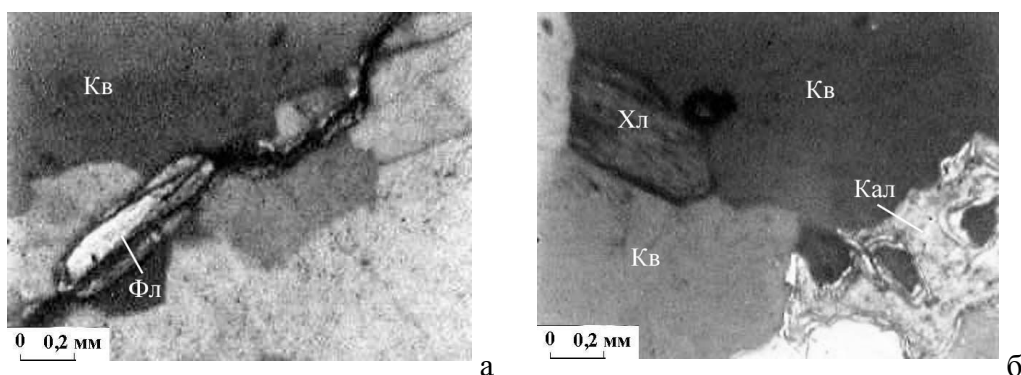


Рис. 4. Эпигенетические минеральные включения в жильном кварце (фото шлифов, николи +): а – флогопит, б – хлорит и кальцит

В частности интенсивно минерализованный кварц участка Меломайс, где основными примесями являются мусковит и полевой шпат (плагноклаз, микроклин), распределенные в основном по границам зерен кварца (рис. 5), после операций предварительного обогащения значительно очищается. В основном наблюдается уменьшение содержания в кварце Al, Fe и K (таблица 3).

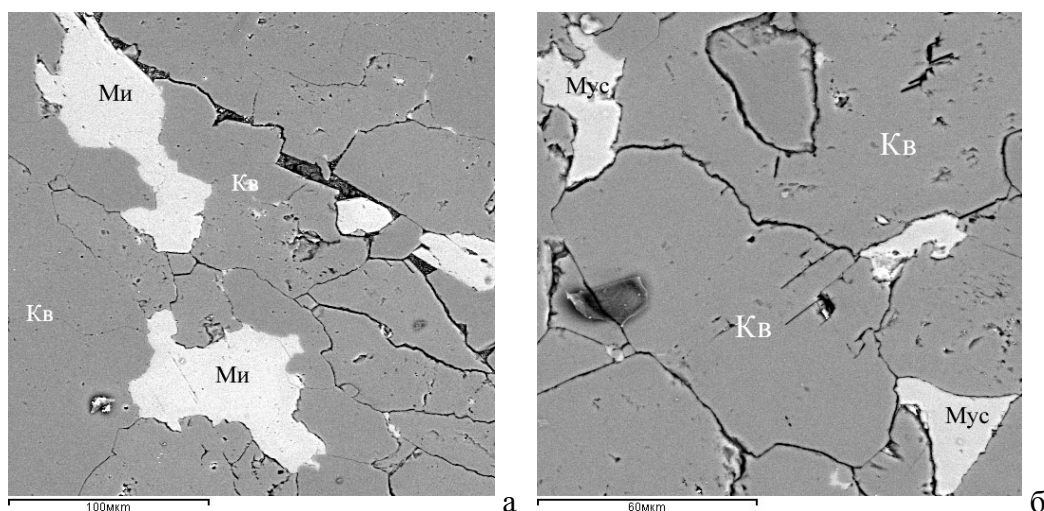


Рис. 5. Эпигенетические минеральные включения в кварце Меломайс (фото пластинок с микроскопа TESCAN): а – микроклин, б - мусковит

Таблица 3

Химический состав исходного кварца и после операций предварительного обогащения

Кварц	Содержание оксидов, вес. %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	ппп	Σ
Исходный	96,84	0,05	1,37	0,27	0,44	0,01	0,19	0,05	0,08	0,41	0,07	0,28	99,89
Обогащенный	98,50	0,02	0,58	0,067	–	0,002	0,17	0,06	0,05	0,22	0,04	0,14	99,83

Анализы выполнены в лаборатории ИГ КарНЦ РАН.

Однако глубокое обогащение данного кварца в лаборатории ОАО «Полярный кварц» (по методике обогащения крупнозернистого кварца Полярного Урала) не привело к полному очищению кварца из-за присутствия внутри зерен микровключений сингенетических включений (прежде всего мусковита, а также плагиоклаза 1-ой генерации, эпидота и др.). В связи с этим в кварцевых концентратах остались повышенными содержания элементов примесей – в первую очередь Al, K, несколько меньше Na, Mg, Fe, Ca [4].

Пленочные примеси

На поверхности зерен кварца, как правило, присутствуют тонкие минеральные пленки, являющиеся продуктом вторичного разложения железосодержащих минералов в процессе выветривания. Эти пленки блокируют центры адсорбции на поверхности кварца, что меняет их свойства и снижает обогатимость. Данные пленки удаляются с помощью кислотного выщелачивания.

Кроме того, использование флотации иногда может приводить к загрязнению кварца за счет адсорбции флотореагентов, ионов водных растворов, а также на поверхности зерен кварца могут присутствовать адгезированные частицы, толщина которых колеблется в пределах 10–100 Å, что подтверждается данными ВНИИСИМС на кварце месторождения Додо, где с помощью электронного микроскопа были установлены новообразованные продукты реакций на поверхности кварцевых зерен после флотации [2].

Для удаления адсорбированных ионов водных и адгезированных пылеватых и глинистых частиц применяется выщелачивание в растворах соляной, серной, плавиковой, щавелевой кислот, использование которых, в зависимости от концентрации и продолжительности режима, эффективно на завершающей стадии технологического процесса. На начальных стадиях выщелачивание может давать негативные последствия за счет образования комплексных трудно растворимых соединений.

Новообразованные минеральные фазы, образующиеся после обработки кислотами, и после термообработки связаны с растрескиванием приповерхностных ГЖВ и вытеканием из них веществ, которые затвердевают и образуют новые микрофазы. Исследования этих новообразованных фаз в различных типах кварца проводились В.И. Мещанкиной и Г.И. Крыловой с помощью электронного микроскопа [2, 5].

Наши предварительные данные, полученные в результате совместных исследований с В.Т. Дубинчуком и Л.Т. Раковым (ВИМС), показали, что в результате обработки кварцевой крупки СВЧ излучением происходит вскрытие ГЖВ с образованием минеральных фаз вокруг вскрывшихся пор (рис. 6).

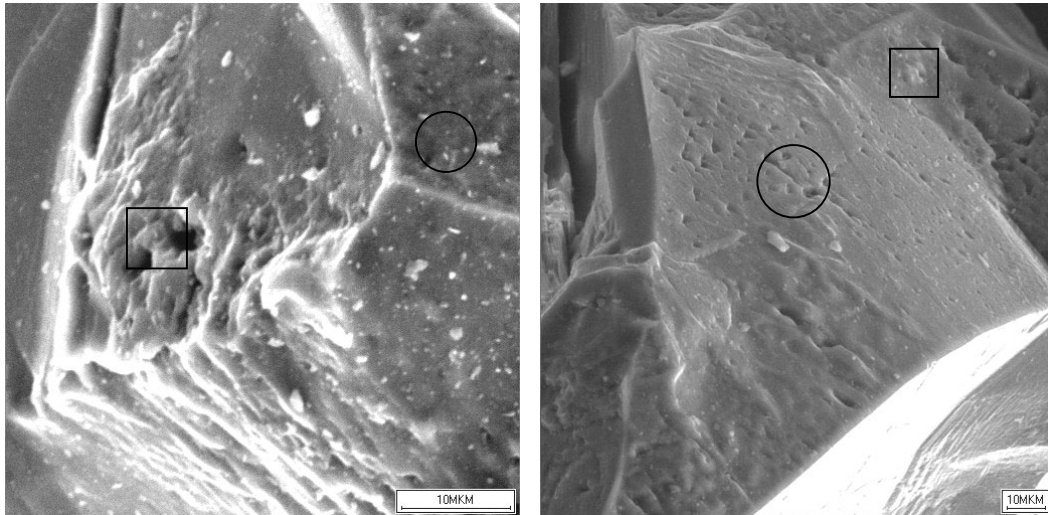


Рис. 6. Поры на пинакоидах кристаллов кварца после СВЧ обработки (фото с электронного микроскопа). Выделенные участки: квадрат – выделение вещества вокруг пор, круг – без признаков новообразованных фаз вокруг пор

Полученные рентгеновские характеристические спектры с выделенных участков показали, что основные элементы, составляющие новообразованные фазы, представлены Al, K, Ca, иногда Ti. Безусловно, химический состав новообразованных фаз напрямую связан с составом флюидов, законсервированных в ГЖВ.

Газово-жидкие включения

ГЖВ могут быть разные по фазовому и химическому составу. Это могут быть газовые, газово-жидкие, с содержанием твердой фазы, углекисло-водные включения (рис. 7, 8). Поскольку ГЖВ также являются источниками элементов-примесей, в основном Na, K, Ca, Mg, их повышенное содержание может значительно загрязнять кварцевые концентраты.

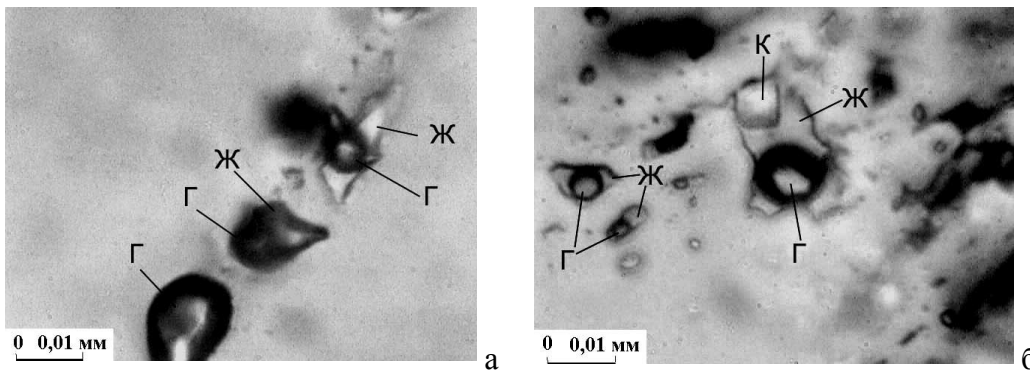


Рис. 7. Водно-солевые ГЖВ (фото шлифов, николи||): а – газовые и существенно газовые (газ-жидкость), б – многофазные с твердой фазой (жидкость-газ-кристалл)

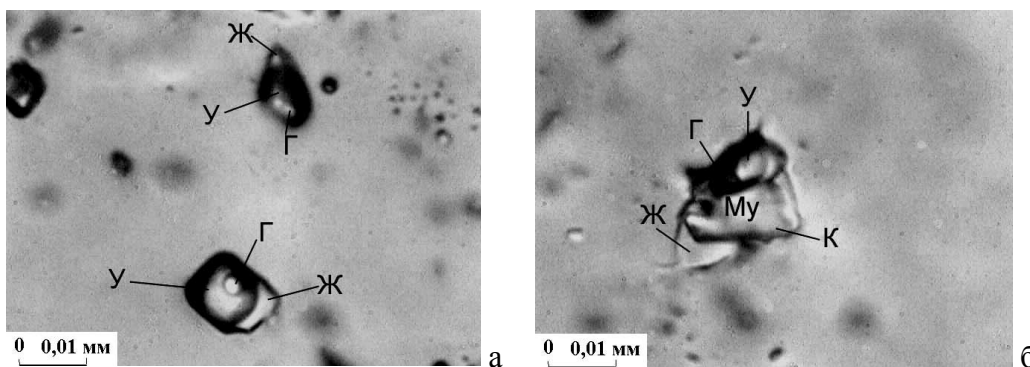


Рис. 8. Углекисловодные включения (фото шлифов, николи ||): а – жидкость-углекислота-газ, б – многофазные с твердой фазой (жидкость-углекислота-кристалл(мусковит)-газ)

Проведенная корреляция плотности ГЖВ с содержанием элементов-примесей в кварце некоторых проявлений Карелии показала, что в высокотемпературном гранулированном и частично гранулированном кварце участка Рухнаволоок наблюдается связь ГЖВ с примесями Ti и Ca, а для негранулированного перекристаллизованного кварца характерна небольшая корреляция плотности ГЖВ с примесью Al, Fe и высокая корреляция с примесью Ca, что связано с присутствием в данном кварце большого количества вторичных газожидких включений с твердой фазой кальцита (табл. 4). В перекристаллизованном, частично гранулированном кварце участка Хизоваара наблюдается корреляция плотности ГЖВ с содержанием Ca, Mg, K и небольшая корреляция с содержанием Al и Li (табл. 4).

Таблица 4

Коэффициенты корреляции плотности ГЖВ с содержанием элементов-примесей в кварце

Местопроявление	Разновидность кварца	Коэффициенты корреляции плотности ГЖВ с элементами примесями							
		Al	Fe	Ti	Li	Na	K	Ca	Mg
Рухнаволоок	Гранулированный, частично гранулированный	-0,4	0	0,7	0	0,4	0	0,5	0,2
	Негранулированный	0,5	0,6	-0,3	0,1	-0,1	0,2	0,8	0,3
Хизоваара	Гранулированный, частично гранулированный	0,5	0,4	-0,5	0,5	0	0,6	0,8	0,8

В целом ГЖВ играют огромную роль в процессах переработки кварцевого сырья. Из-за высокой вязкости кварцевого расплава ГЖВ сохраняются в стеклах в виде пузырей, понижают температуру кристобалитизации, ускоряя при этом скорость процесса плавления. При этом, количественные характеристики газонасыщенности кварца важны не только для определения степени его чистоты, но и для выбора способов плавки стекла. При небольших содержаниях ГЖВ можно использовать все основные методы получения стекла из кварцевого сырья, а при повышенных содержаниях – только электротермические методы с применением вакуума, с помощью которых получают стекла с ограниченным диапазоном свойств [1].

В процессах технологического передела кварцевого сырья используют различные способы удаления ГЖВ. Частичное удаление ГЖВ осуществляется на стадиях обогащения, часть удаляется в процессе плавки (вакуум-компрессионные методы). Традиционно ГЖВ удаляются на стадиях измельчения, особенно при использовании термодробления, а также при обжиге. В процессе измельчения вскрываются наиболее крупные включения и включения, развитые на границах зерен и по трещинам. Количество вскрываемых включений увеличивается в зависимости от времени измельчения. Кроме того, существуют нетрадиционные методы удаления ГЖВ.

В частности, проведенные в лаборатории исследования влияния СВЧ-излучения на кварцевые концентраты, показали, что ГЖВ при СВЧ-обработке являются центрами выделения теплоты в минерале: при перемещении зарядов под действием быстропеременных СВЧ-полей в них за счет вязкого трения выделяется большое количество теплоты, температура включений растет, а плотность падает. При этом объем жидкости увеличивается, в результате чего создается избыточное давление. Когда давление превышает предел прочности минерала, ГЖВ «вскрывается». В экспериментах по СВЧ-обработке кварца установлено, что концентрация включений с увеличением времени воздействия уменьшается. Вместе с тем, характерным для кварца является некоторое увеличение количества включений в течение первой минуты облучения [6]. Это явление можно объяснить делением исходных включений в результате повышенного в них давления.

На удаление ГЖВ из кварца влияет размер включений, их распределение в кварце. Наиболее легко удаляются включения, распределенные по микротрещинкам, и образующие ореолы вблизи границ зерен (рис. 9 а,б,в), в то время как включения, распределенные в общем объеме зерен трудно удалимы (рис. 9 г).

Важной характеристикой является размерность включений, точнее процентное содержание включений размерами >20 мкм (рис. 10 а), которые наиболее легко удаляются при дроблении и отжиге, и включений размерами <10 мкм (рис. 10 б), которые не удаляются даже при отжиге до 900°C, а соответственно их большое количество может резко ухудшить обогатимость кварца.

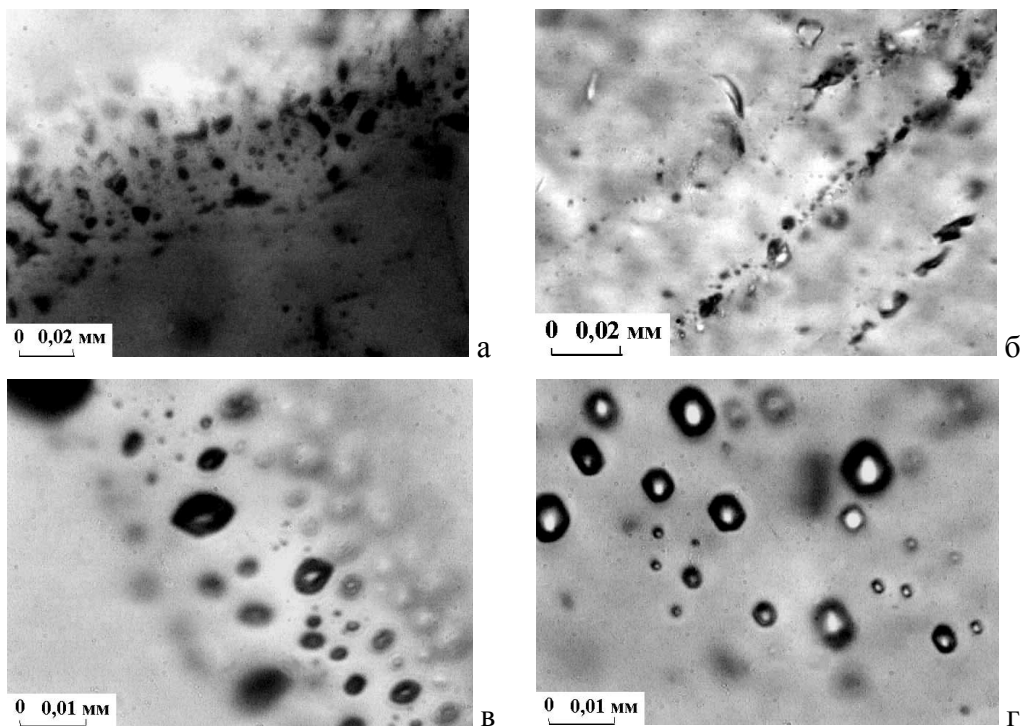


Рис. 9. Характер распределения ГЖВ в кварце: а – в межзерновом пространстве; б, в – по трещинкам залечивания; г – равномерно

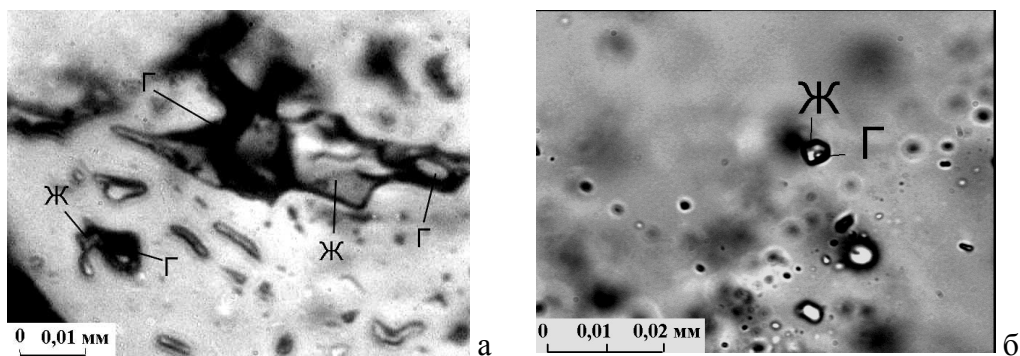


Рис. 10. Размерность ГЖВ в кварце: крупные (>20 мкм), б – мелкие (<10 мкм)

Выводы

Обогащение кварцевого сырья – трудоемкий, многостадийный процесс, где при подборе технологий обогащения и стадийности их применения необходимо учитывать весь комплекс примесей, входящих в состав кварцевого сырья, который в свою очередь обусловлен геолого-геохимическими условиями формирования кварца конкретного месторождения. Таким образом, снижение концентраций вредных примесей в кварце до норм, позволяющих использовать его в высоких технологиях, возможно только при детальном минералого-геохимическом исследовании кварцевого сырья и подборе технологий обогащения применительно к конкретным кварцевым объектам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якишин В.И. Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд-во, 1988. 272 с.
2. Крылова Г.И. Изучение физико-химических свойств основных типов кварцев Приполярного Урала с целью разработки рекомендаций по их рациональному обогащению // Отчет ВНИИСИМС. – Александров, 2001. 175 с.
3. Jung L. High purity natural quartz. Quartz Tehnology. - Inc., New. Jersey, 1995. 550 p.
4. Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С., Щитцов В.В. Минералого-технологическая оценка и перспективы и использования сырья кварцевой жилы Меломайс (Карелия) // Обогащение руд. 2006. № 3. С. 11–15.

5. Страшненко Г.И. Исследование вещественного состава горного хрусталя и жильного кварца месторождений Южного и Среднего Урала с разработкой рекомендаций по их рациональному использованию // Отчет ЦУГРЭ, с. Новоалексеевское. 1990. Кн. 1. 100 с. Кн. 2. 170 с.

6. Скамницкая Л.С., Каменова Е.Е., Белашев Б.З. Изменение качественных характеристик кварца в условиях воздействия различными силовыми полями // Кварц. Кремнезем: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 52–53.

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ТИПОВ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Ануфриева С.И., Ожогина Е.Г.

ФГУП «ВИМС», г. Москва

Шунгитовые породы представляют собой достаточно трудный объект для исследования, в связи с тем, что основные породообразующие фазы – шунгит и кварц, слагающие матрицу породы, являются тонкодисперсными, присутствуют в переменном количестве, представлены несколькими разновидностями и нередко характеризуются сложными границами срастания. В связи с этим для получения объективной информации о составе и строении шунгитовых пород и слагающих их минералов, обычно недостаточно традиционных минералогических методов исследования.

Изучение шунгитовых пород и продуктов их переработки на протяжении нескольких лет для решения различных, прежде всего, технологических задач, позволило разработать рациональный комплекс минералого-аналитических исследований этого вида сырья, позволяющий получать достоверную и всестороннюю информацию об объекте. Однако, такой комплекс методов включает в себя прецизионные физические методы, которые нередко являются дорогостоящими и требующими значительных временных затрат, например, аналитическая электронная микроскопия. Поэтому для решения рядовых (рутинных) задач или узко направленных обычно используется один или несколько методов, позволяющих получить ответ на конкретную задачу.

Минералогическое изучение технологических проб шунгитовых пород проводилось согласно рациональной схеме минералогических исследований для обеспечения технологических работ [1-3], включающей:

- текстурно-структурный анализ пород;
- определение минерального состава пробы, выяснение особенностей распределения типов сростков в породе и характера раскрытия шунгита на предварительно измельченном, усредненном, классифицированном и фракционированном по плотности и магнитным свойствам материале;
- изучение состава и свойств породообразующих минералов, выделенных комплексом методов: гравитационных, магнитных, электрических и других.

На первом лабораторном этапе изучения шунгитовых пород используется оптическая микроскопия, с помощью которой определяются все текстурно-структурные характеристики породы. Дальнейшие минералогические исследования направлены на определение всех минеральных фаз с их количественной оценкой, на детальное изучение состава и свойств главных минералов, на выявление характера раскрытия минералов. Эти исследования проводятся как на штучных образцах (выявление текстурных разновидностей), так и на предварительно измельченном, усредненном, классифицированном и фракционированном по плотности и магнитным свойствам материале.

Как показал опыт, традиционные минералогические методы исследования (оптико-минералогический и оптико-петрографический), проведенные на высокоразрешающих микроскопах Полми-А, Leica MZ 12₅ В, Leica RD DM (Германия), не всегда обеспечивают необходимую полноту определения минерального состава породы, предусматривающей диагностику всех минеральных фаз с количественной оценкой их содержаний. Это обусловлено, прежде всего, весьма тонким срастанием зерен главных породообразующих минералов (шунгита и кварца), которые образуют матрицу породы. В то же время методы оптической микроскопии являются главными при изучении текстурно-структурных особенностей шунгитовых пород и продуктов их переработки. Количественные морфоструктурные характеристики исходных пород и продуктов их переработки определены с помощью отечественных автоматических систем анализа изображений САИМ и Видео-Мастер.

Для четкого представления о характере взаимоотношений индивидов и их агрегатов в породе необходимо применение прецизионных методов. К числу которых относятся, прежде всего, аналитическая электронная микроскопия (электронные микроскопы Tesla-301В и Tesla-540В (Словения)) и рентгеновская вычислительная микротомография (промышленный микротомограф Геотом). Следует подчеркнуть, что эти методы также позволяют определять фазовый состав пород и продуктов их обогащения. В частности, среди методов электронной микроскопии для идентификации фаз используется микродифракционный анализ.