

**КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ БАЙКАЛО-АМУРСКОГО РЕГИОНА И РЕКОМЕНДАЦИИ
ФТОРИДНОГО СПОСОБА ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ**

Л.П. Демьянова¹, А.В. Мельников¹, Г.А. Юргенсон², А.М. Федоров³

¹ ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН, пер. Релочный 1, г. Благовещенск, 675000;
e-mail: lpd.science@yandex.ru

² ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Недорезова 16а, г. Чита, 672014;
e-mail: inrec.sbras@mail.ru

³ ФГБУН Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского 1А, г. Иркутск, 650033

Поступила в редакцию 17 июня 2011 г.

Представлены результаты изучения месторождений кремнеземсодержащего сырья, расположенных на территориях Иркутской, Амурской областей и Забайкалья Байкало-Амурского региона и имеющих балансовые запасы и перспективные ресурсы. В результате исследований процессов комплексной переработки кремнеземсодержащего сырья разработана технологическая схема фторидного способа переработки. Расширение сырьевой базы кремнеземной промышленности Российской Федерации и изучение процессов переработки кремнеземсодержащего сырья различного состава вносят вклад в решение многих задач при дальнейшем использовании чистого аморфного кремнезема.

Ключевые слова: кремнеземсодержащее сырье, кварциты, комплексная переработка, гексафторосиликат аммония, аморфный кремнезем, Байкало-Амурский регион.

Особо чистый кварц – это сырье для высокотехнологичной промышленности XXI в. Производство интегральных микросхем, волоконно-оптических кабелей, высокоинтенсивных источников света, прецизионных оптических приборов, искусственных кристаллов кварца невозможно без особо чистых кварцевых концентратов и кремнепродуктов.

В мире намечается устойчивая тенденция роста потребления особо чистого кварцевого сырья, необходимого для развития промышленности высоких технологий, в связи с чем в ряде развитых стран (США, Китай, Япония, Россия и др.) оно отнесено к стратегическому минеральному сырью. Около 60 % кварцевых изделий высоких технологий используется в промышленном оборудовании и около 40 % – в бытовой аппаратуре.

Основная часть разведанных запасов кремнеземсодержащего сырья сосредоточена в Уральском, Сибирском и Приволжском федеральных округах, в Карелии и на Дальнем Востоке. На территории Дальнего Востока известны и месторождения вторичных кварцитов. Они, и связанное с ними оруденение, описаны в известных работах [9, 10]. В данной рабо-

те рассматривается только собственно кварцевое сырье как таковое, так как в пределах рассматриваемой территории наиболее эффективной может быть разработка его месторождений, особенно разведанных.

В Сибирском Федеральном округе разрабатывается пять месторождений кварцсодержащего сырья. Большая часть запасов кварцевых и кварцитовидных песчаников распределяются в основном по двум месторождениям: на Таймыре (Кайерканское) и в Республике Бурятия (Черемшанское). В Забайкальском крае разведано месторождение Гора Кварцевая жильного кварца. Остальные месторождения представлены кварцитами: Уватское в Иркутской области, Сопка 248 в Кемеровской и Неверское в Амурской.

КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ ПРИБАЙКАЛЬЯ

В нераспределенном фонде в Сибирском федеральном округе, на территории Иркутской области учитывается одно месторождение кварцитов (Голоустненское) и одно месторождение гранулированного кварца подготавливается к освоению (рис. 1). Голоустненские кварциты пригодны для использования в качестве динаса. Кроме динасовых кварцитов на за-

паде и северо-западе Иркутской области разведаны и разрабатываются месторождения стекольных и формовочных песков. В Слюдянском районе Иркутской области разрабатывается другой тип кварцсодержащего сырья – кварц-диопсидовые породы.

На юго-западе Республики Бурятия, в пределах чехла Гарганской глыбы Тувино-Монгольского массива, расположено разведываемое месторождение кварцитов Бурал-Сарьдаг, значительно превосходящее по качественным характеристикам все известные аналоги. Месторождение является изолированной частью кварцитоносного сланцево-карбонат-кварцитового пояса (иркутская свита) позднерифейского (879 млн лет, K–Ar) возраста [3]. Отложения иркутской свиты дискретно развиты в северном и северо-западном обрамлении ядра глыбы. Фундамент Гарганской глыбы представлен гнейсами, гранито-гнейсами, амфиболитами и мигматитами (2,3–2,4 млрд лет) архей-раннепротерозойского возраста, степень метаморфизма которых достигает гранулитовой фации (рис. 2). К юго-западу от месторождения развиваются интрузии плагиигранитов сумсунурского комплекса (Гарганский плутон) позднерифейского возраста (790 млн лет) [7] тоналит-трондьемитового типа. К югу от Гарганской глыбы получили широкое распространение адакитовые гранитоиды хребта

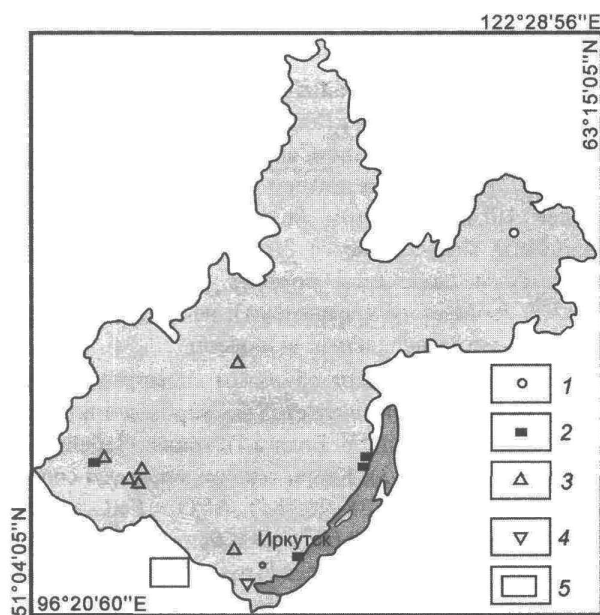


Рис. 1. Местонахождение кварцсодержащего сырья Иркутской области.

1 – гранулированный кварц, 2 – диоритовые кварциты, микрокварциты (1 – Голоустненское месторождение), 3 – пески формовочные и стекольные, 4 – апатит-диопсид-кварцевые породы, 5 – Гарганская кварцитоносная зона.

Мунку-Сардык раннепалеозойского возраста [6]. С юго-востока, северо-востока и северо-запада Гарганскую глыбу обрамляют породы верхнерифейских офиолитов преддугового бассейна Дунжугурской островной дуги, которые представляют собой фрагменты деформированного и эродированного аллохтона, надвинутого на глыбу, в современных координатах, с севера–северо-запада.

На месторождении Бурал-Сарьдаг выделяется ряд разновидностей кварцитов (разрез снизу вверх): 1) углеродсодержащие микрокварциты темно-серого до черного цвета, с пятнисто-полосчатой текстурой и реликты исходных микрокварцитов иркутской свиты; 2) осветленные кварциты зон метасоматической обработки первичных микрокварцитов; 3) “суперкварциты” – мономинеральная метасоматическая порода белого цвета, со специфической грубонерованнозернистой, часто крупнозернистой структурой, являющаяся конечным продуктом динамо-термальной перекристаллизации и автолизии и представляющая собой тип сверхчистого кварцевого сырья; 4) “песчанистые” кварциты из зоны выветривания, формирующиеся вдоль зон тектонических дислокаций по всем типам кварцитов месторождения. Четких границ между выделенными разновидностями не наблюдается. Осветленные разновидности кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг слагают субпластовые тела вытянутой в плане формы, которые локализуются, в основном, в привершинной части хребта в виде пологозалегающих плоских “шляп”.

Кроме разведанного месторождения Бурал-Сарьдаг в пределах Гарганской кварцитоносной зоны выделяется еще несколько перспективных участков (рис. 2). Утвержденные запасы микрокварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг для переработки кремнеземсодержащего сырья составляют по категории C_1 – 497 тыс. т, C_2 – 484 тыс. т [20]. Ресурсы кварцевых метасоматитов проявления Урда-Гарган: P_1 – 4950 тыс. т, P_2 – 6930 тыс. т [11], выход высококачественного кварца из кварцевых метасоматитов – около 20 %.

КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Промышленные месторождения кварцитов и гранулированного кварца в Забайкалье с числящимися на госбалансе запасами находятся в Республике Бурятия (рис. 3). Наиболее крупным и технологичным является Чулбонское месторождение гранулированного кварца. Оно расположено в Северо-Байкальском районе Республики Бурятия в верховьях реки Намама [14].

Чулбонское месторождение представляет собой субсогласное линзообразное кварцевое тело северо-

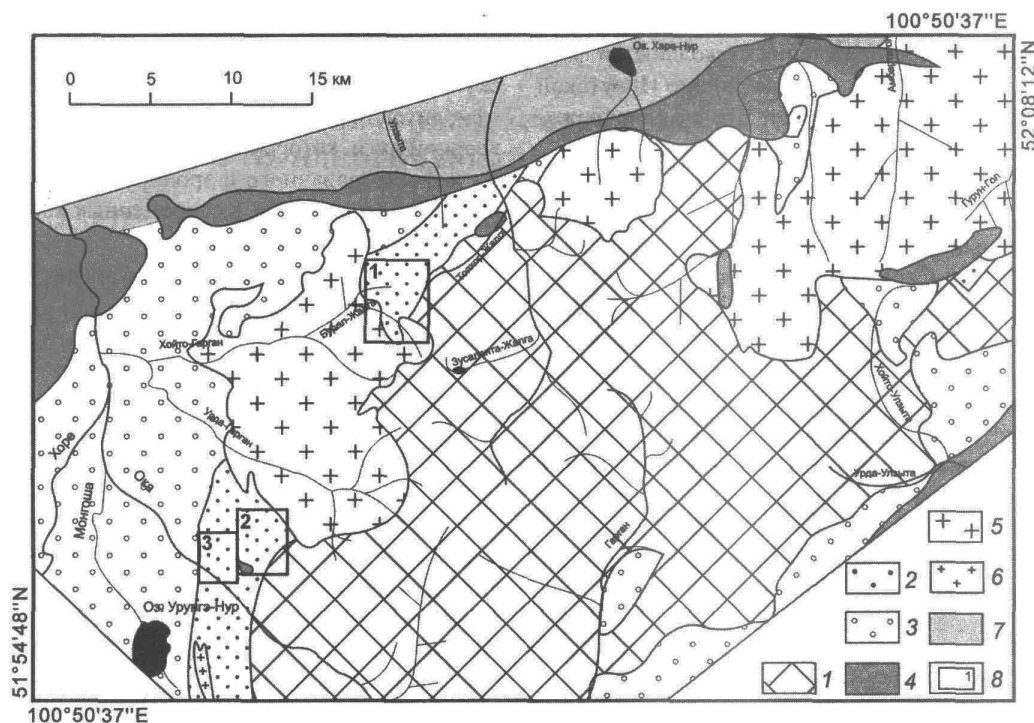


Рис. 2. Гарганский кварценозный узел.

1 – фундамент Гарганской глыбы; 2 – поля распространения кварцитов иркутской свиты; 3 – чехол Гарганской глыбы (иркутская свита); 4 – офиолиты; 5 – гранитоиды сумсунурского комплекса; 6 – гранитоиды мунку-сардыкского комплекса; 7 – чехол Тувино-Монгольского массива; 8 – границы проявлений кварцитов и их номера (1 – месторождение Бурал-Сарьдаг, 2 – проявление Урда-Гарган, 3 – проявление Верхнеокинское).

восточного простирания в карбонатных породах баргузинской свиты верхнего протерозоя (рис. 3.1). Протяженность его – 1000 м, мощность – 150–400 м. Содержание двуоксида кремния находится в пределах 99.93–99.99 %. Кварцевая крупка из гранулированного кварца соответствует ТУ–41–91–205–76 и пригодна для производства оптического стекла и других специальных стекол [14, 16].

Прибайкальской партией ПГО “Байкалкварцсамоцветы” проведена предварительная разведка месторождения на участках Северном и Южном. Выявлено несколько субпараллельных кварцевых жил длиной от 30–40 м до 220 м и мощностью от 0.5 м до 10–12 м, прослеженных на глубину 40–50 м. Содержание кремнезема в рудоразборном кварце – 99.8 %, содержание примесей – первые сотые и тысячные доли процентов. Кварцевая крупка, полученная из кварца этого месторождения, по ТУ41–07–008–82 относится к второму–третьему сортам. Подсчитаны запасы кат. C_1+C_2 в количестве около 759 тыс. т, ресурсы кат. P_1 – 50 тыс. т [14, 16].

Вторым крупным объектом кварцевого сырья является Черемшанское месторождение кварцитов,

расположенное в Прибайкальском районе Республики Бурятия в 60 км от г. Улан-Удэ и в 40 км от станции Татаурово Восточно-Сибирской железной дороги (рис. 3). Оно представлено единым протяженным (более 10 км) пластом белых мономинеральных кварцитов мощностью от 30 до 50 м [16]. Белые, желто-белые кварциты состоят из зерен кварца (99.2 % свободного кремнезема), не имеющих газо-жидких и минеральных включений.

Наиболее крупным объектом кремнеземистого сырья из разведанных является месторождение Кварцевая Гора в бассейне р. Баялга Петровск-Забайкальского района (рис. 3). Кварц однороден, и его содержание составляет 91.38–98.78 %, $Al_2O_3 + Fe_2O$ в среднем составляет (в %) 0.68, CaO – 0.26 и MgO – 0.12. Запасы $A_2+B+C_1 = 526$ тыс. т [16].

Анализ имеющихся данных [1, 16, 17] позволяет выделить крупную Забайкальскую кварценозную провинцию, включающую ряд перспективных районов гранулированного кварца и кристаллического (пьезооптического) кварца. Среди них – Олондинский и Мало-Кулиндинский, Патомский, Борщовочный и Гарганский, Яблоново-Становой и Чикойский.

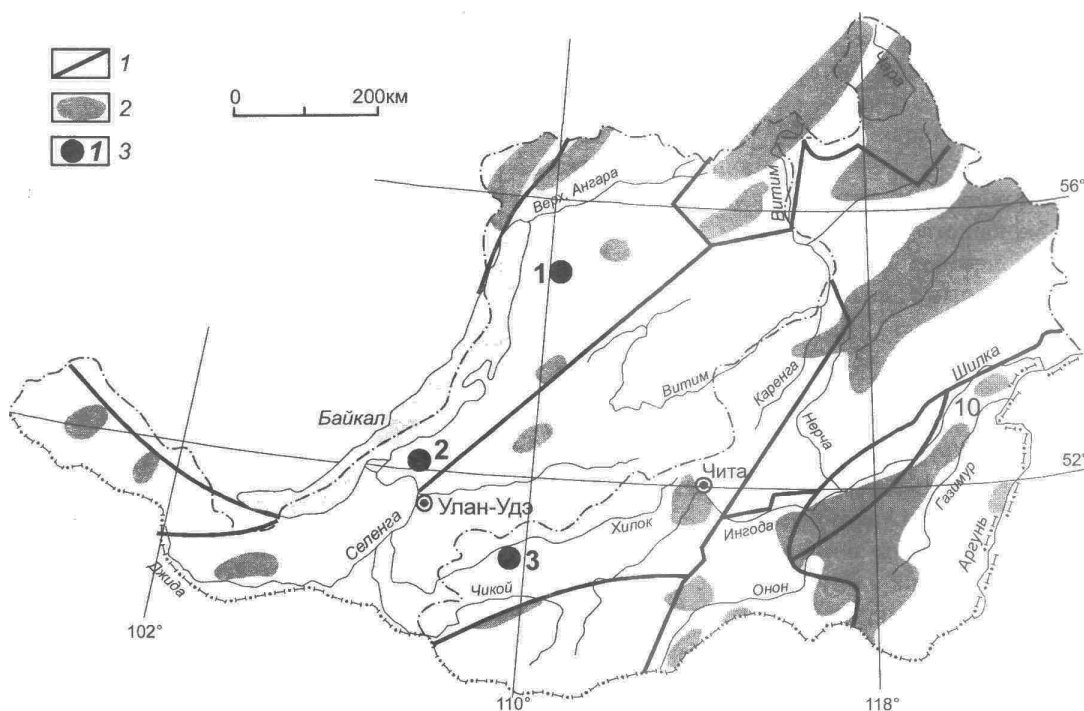


Рис. 3. Схема расположения основных зон и месторождений кристаллического кварцевого сырья на территории Забайкалья.

1 – глубинные разломы, 2 – зоны, 3 – промышленные месторождения (1 – Чулбонское, 2 – Черемшанское, 3 – Кварцевая Гора).

КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ

В Амурской области проявления кварцевого сырья имеются в Зейском, Тындинском и других кварцевоносных районах (рис. 4). Здесь изучены практически все известные геолого-генетические типы кварца, однако наиболее перспективные проявления, сырье которых может быть использовано для получения особо чистых концентратов, относятся лишь к четырем из них – метаморфизованным пегматитам, слюдоносным пегматитам, кварцево-жильному, а также кварцево-жильному первично кристаллизованному типам [2, 8].

Тип метаморфизованных пегматитов представляет собой существенно кварцевые метаморфогенные пегматиты, претерпевшие последующие метаморфические преобразования. В результате кварцевое сырье прошло природную очистку, характеризуется высоким качеством и может быть широко использовано промышленностью для получения плавленого кремнезема. Кварцевое сырье обычно сложено гранулированным мелкозернистым кварцем с гранобластовой структурой и характеризуется сравнительно повышенным содержанием

ем (в среднем 2–3 %) минеральных и породных примесей.

Тип слюдоносных пегматитов. Проявления образуются в процессе наложенного регрессивного метаморфизма на слюдоносные и полевошпатовые пегматиты. В результате практически весь ядерный и блоковый кварц пегматитов превращается в мелкозернистый агрегат с гранобластовой структурой, значительно повышается его светопропускание (до 80–90 %). Количество минеральных примесей в сырье не превышает 1.4 %.

Кварцево-жильный тип – наиболее распространенный в Амурской области среди проявлений гранулированного кварца. Их формирование связано со специфическими структурно-метаморфическими образованиями – гнейсо-пегматитовыми, эклогит-сланцевыми комплексами и сопряженными с ними “зонами смятия” глубинных разломов. В метаморфических комплексах жилы сосредоточены, главным образом, в породах сланцевого обрамления и непосредственно примыкающих к ним породах гнейсового ядра. Разнообразие вмещающих пород, различная интенсивность наложенного метаморфизма обусло-

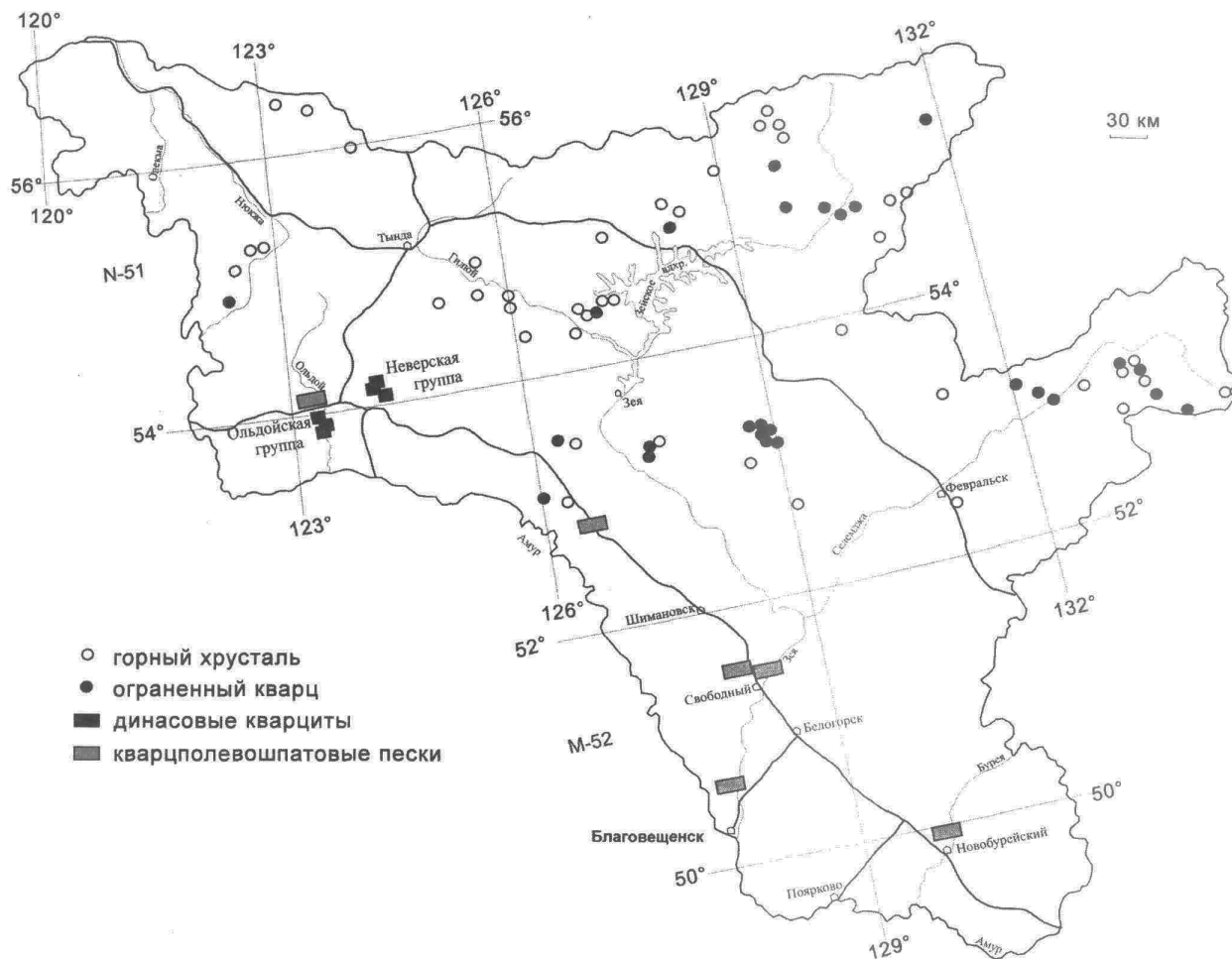


Рис. 4. Схема размещения месторождений и проявлений кварцевого сырья Амурской области.

вили существенные различия качественных и технологических свойств кварца не только отдельных месторождений, но и жил в их пределах. Характерны невысокие содержания минеральных примесей (не более 1–2 %).

На территории Амурской области имеется около 20 проявлений горного хрусталя и раухтопаза. Они находятся в Становой плутоно-метаморфической области и на Алданском щите. Около половины их выявлены в аллювиальных отложениях (проявления Ясная Поляна, Хугдер-Аргаскит, Ванга, Мугикта, Утанак, Дулысмар, Нижняя Ларба, Кабакта).

Кварцевым сырьем являются также многочисленные месторождения кварц-полевошпатовых и полевошпатово-кварцевых песков, после обогащения которых получается кварцевый, полевошпатовый и каолиновый концентраты (Антоновское, Бузулинское, Дармаканское, Новинское, Ольдойское, Перин-

кое, Тюканское, Чалганское). Месторождения данного вида сырья связаны с рыхлыми отложениями неоген-четвертичного возраста верхнего структурного яруса Амуро-Зейской впадины (сазанковская, белогорская свиты). В основании этого яруса (сазанковская свита) залегают каолинсодержащие пески, перспективные на кварцевый и каолиновый концентраты, а в верхней части яруса – полевошпатово-кварцевые, перспективные на кварцевый и полевошпатовый концентраты.

БОГАЩЕНИЕ ФТОРИДНЫМ СПОСОБОМ

В Институте геологии и природопользования разработан новый способ переработки кремнеземсодержащего сырья с использованием доступного фторирующего реагента – гидродифторида аммония (NH_4HF_2) [12]. При температуре 25 °С NH_4HF_2 не представляет существенной экологической опаснос-

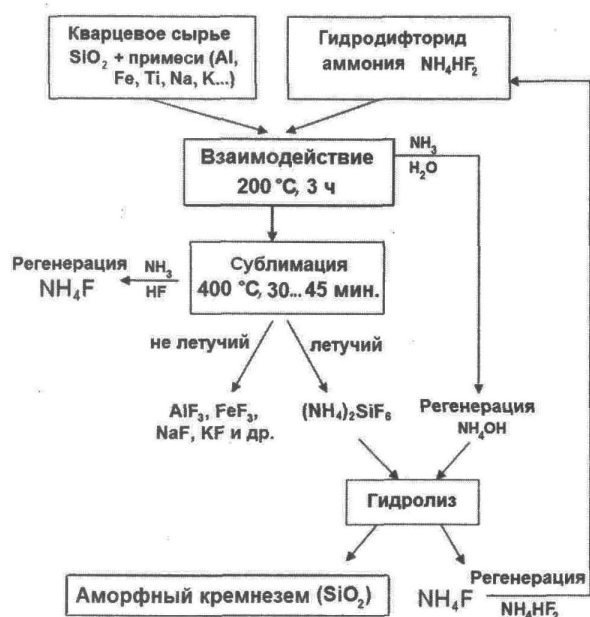
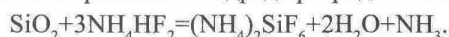


Рис. 5. Технологическая схема получения аморфного кремнезема из кварцевого сырья.

ти, а при нагревании становится мощным фторирующим реагентом. Температура плавления гидрофторида аммония составляет 126.8 °С, температура разложения – 238 °С.

Очистку кварцсодержащего сырья гидрофторидом аммония от примесей проводили по разработанной схеме (рис. 5) через получение промежуточного продукта – гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [13]. При фторировании исходного сырья происходит реакция взаимодействия основного компонента и примесей с гидрофторидом аммония:



По данным спектрального анализа, полученный гексафторосиликат аммония имеет высокую химическую чистоту – содержание металлических примесей не превышает 10^{-4} – 10^{-5} мас. % (Al, Fe, Mn, Mg, Cu). $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ обладает сильными бактерицидными и огнестойкими свойствами и широко применяется в мебельной промышленности, при фторировании питьевой воды, для получения аморфного кремнезема и других целей. В лабораторных условиях путем электролиза водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ получен аморфный кремний [5], который используется в радиотехнической, электронной, космической и других отраслях промышленности.

Аморфный кремнезем, получаемый гидролизом 25-процентным раствором аммиака гексафторосиликата аммония, представляет собой коммерческий

продукт с определенными потребительскими свойствами: с удельной поверхностью 98 м²/г; хорошей фильтруемостью; средний размер частиц – 20 нм; средний размер пор – 3 нм; с содержанием примесей – менее $1 \cdot 10^{-4}$ % мас., характеризуется отсутствием микропор.

Раствор после фильтрации кремнезема, содержащий NH_4F , можно использовать для регенерации дифторида аммония, который повторно используется для фторирования исходного сырья.

Необходимо отметить, что некоторые минералы кремнеземсодержащего сырья (мусковит, лепидолит и др., развитые в пегматитах, где они присутствуют совместно с жильным кварцем блоковых зон и кварцевых ядер), уже содержат фтор в количестве до 10 % [15, 18, 19]. Интерес проблемы в том, что при фторидной переработке кварцевых песков (чистых от фтора), содержание фтора в аморфном кремнеземе остается до 3–4 % в виде фазы гексафторосиликата аммония в межзерновом пространстве [4]. Но поскольку такое модифицирование поверхности улучшает свойства для использования в различных областях промышленности (как добавка при строительстве мостов, в офсетные краски и многое другое), то изучение процесса переработки различного кремнеземсодержащего минерального сырья является актуальным.

ВЫВОДЫ

1. Байкало-Амурский регион обладает крупными запасами и ресурсами кварцевого сырья важнейших промышленных типов.
2. На его территории выделяются кварценозные провинции в Становой плутоно-метаморфической области, на Алданском щите и в Забайкалье, включающие ряд перспективных районов гранулированного и кристаллического (пьезооптического) кварца [15]. Среди них – Олондинский, Яблоново-Становой, Патомский, Гарганский, Мало-Кулиндинский, Борщовочный и Чикойский.
3. Использование фторидного обогащения позволяет вовлекать в переработку кварцсодержащее сырье с повышенным содержанием вредных примесей и получать из него кондиционный конечный продукт.
4. Использование фторидного обогащения приводит к изменению структуры кварца, что значительно расширяет области применения продукта, а стоимость получаемой наукоемкой продукции в сотни и тысячи раз превышает стоимость исходного минерального сырья.
5. Разработанную технологию можно реализовать на стандартном опытно-промышленном и про-

мышленном оборудовании, выпускаемом производителями химической аппаратуры. Таким образом, переработка даже некондиционного с современных позиций кварцсодержащего сырья с использованием фторидного способа становится экономически выгодной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быдтаева Н.Г., Киселева Р.А., Яшин В.Н. Геологические особенности формирования нового типа гранулированного кварца Гарганского кварценосного района (Восточный Саян) // Кварц. Кремнезем: Материалы Междунар. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 185–187.
2. Васильев И.А., Капанин В.П., Ковтонюк Г.П. и др. Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков // Благовещенск: КИПР Амур. обл., 2000. 168 с.
3. Гранитоиды Гарганской глыбы. Л.: Наука, 1967. 99 с.
4. Демьянова Л.П., Трессо А., Бюзаре Ж. Ю. и др. Изучение свойств аморфного кремнезема, полученного фторидным методом // Неорганические материалы. 2009. Т. 45, № 2. С. 188–193.
5. Демьянова Л.П., Буйновский А.С., Римкевич В.С. и др. Рациональная переработка кварцсодержащего сырья фторидным способом // Изв. ТПУ. 2010. Т. 317, № 3. С. 77–81.
6. Ефремов С.В. Раннепалеозойские адакиты Восточного Саяна. Геохимические особенности и источники вещества // Геохимия. 2010. № 11. С. 1185–1201.
7. Кузьмичев А.Б. Тектоническая история Тувино–Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. М.: ПРОБЕЛ–2000, 2004. 192 с.
8. Мельников А.В. Кварцевое сырье Амурской области – перспективы использования в промышленности высоких технологий // Кварц. Кремнезем. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 187–188.
9. Мишин Л.Ф., Бердников Н.В. Вторичные кварциты и их рудоносность. Владивосток: Дальнаука, 2003. 164 с.
10. Мишин Л.Ф. Связь высокоглиноземистых вторичных кварцитов с рудной минерализацией на примере месторождения “Гряда Каменистая” // Геология руд. месторождений. 2005. № 5. С. 472–484.
11. Природные ресурсы Иркутской области и их использование. Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2002. 156 с.
12. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Демьянова Л.П. Способ переработки кремнеземсодержащего сырья: пат. 2286947 Рос. Федерация. № 2004110338/15; заявл. 05.04.2004; опубл. 10.11.2006. Бюл. № 31.
13. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Демьянова Л.П. и др. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд Дальневосточного региона России // Тихоокеан. геология. 2006. Т. 25, № 3. С. 66–74.
14. Хрусталева В.К. К истории открытия Чульфонского месторождения // Научно-практическая конференция “Проблемы геологии, минеральных ресурсов и геоэкологии Западного Забайкалья”. Улан-Удэ, 2007. С. 19–20.
15. Юргенсон Г.А. Ювелирные и поделочные камни Забайкалья. Новосибирск: Наука, 2001. 390 с.
16. Юргенсон Г.А. Минеральное сырье Забайкалья: Учеб. пособие. Ч. II. Неметаллическое сырье. Кн. 1. Топливно-энергетическое, горно-химическое и горно-техническое сырье // Чита: Поиск, 2009. 308 с.
17. Ялович Л.И., Татаринов А.В. Гранулированный кварц – новый прогнозируемый вид минерального сырья Читинской области // Изв. Вуз. Геология и разведка. 2005. № 2. С. 49–53.
18. Demyanova L.P., Tressaud A. Fluorination of alumino-silicate minerals: the example of lepidolite // Journ. Fluorine Chemistry. 2009. V. 130. P. 799–805.
19. Tressaud A., Labrugiere C., Demyanova L.P. et al. Surface modification of phyllosilicate minerals by fluorination methods // J. Vac. Sci. Technol. A V. 28, Issue 2, 2010. P. 373–381.
20. <http://geoconsult.ru>

Рекомендована к печати И.Ю. Рассказовым

L.P. Demyanova, A.V. Melnikov, G.A. Yurgenson, A.M. Fedorov

Quartz raw materials of the Baikal-Amur region and suggestions for their processing by fluoride method

The paper presents the results of the examinations of silica-bearing raw materials deposits. They are located in the territories of the Irkutsk, Amur regions and Transbaikalie, the Baikal-Amur Region, displaying balance resources and prospective reserves. As a result of the examination of integrated processing the silica-bearing raw materials, a technique for processing by fluoride method has been devised. Widening the scope of raw material base of the silica industry of the Russian Federation along with the study of the processing of silica-bearing raw material of various composition make a contribution to the solution of many targets with the use of pure amorphous silica.

Key words: silica-bearing raw material, quartzites, integrated processing, ammonium hexafluosilicate, amorphous silica, Baikal-Amur Region.