

АНАЛИЗ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФЕНЬКИНА-ЛАМПИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Светова Е. Н.¹, Шанина С. Н.²

¹*Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск;*

²*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

Месторождение жильного кварца Фенькина-Лампи находится в Карелии и является единственным разведанным месторождением с утвержденными запасами в республике [5]. Проводимые ранее в Институте геологии КарНЦ РАН минералого-технологические исследования данного кварца показали, что серьезной проблемой при его обогащении традиционными методами является обилие газовой фазы, негативно влияющей на чистоту кварцевых концентратов [2, 6]. Являясь количественно основными примесями, газовой фазы вносят вклад в микропримесный состав кварца и обуславливают прозрачность получаемых кварцевых стекол. Для разработки технологии, которая позволит эффективно снизить содержание газовой фазы в кварцевых концентратах важно оценить состав, содержание газовой фазы и их поведение в процессе термической обработки кварца. В настоящей работе рассматриваются результаты изучения кварца месторождения Фенькина-Лампи методом пиролитической газовой хроматографии, позволяющим качественно и количественно анализировать газовую фазу, выделяющуюся из кварца при его нагревании в заданном температурном интервале.

Для исследования использована коллекция образцов кварца из фонда отдела минерального сырья ИГ КарНЦ РАН, представленная тремя структурно-технологическими типами кварца: I – молочно-белым крупно-гигантозернистым, II – серовато-белым средне-крупнозернистым,

III – светло-серым средне-крупнозернистым [1]. Определение состава и содержания газовой фазы, выделяемой из кварца при нагревании, выполнено на газовом хроматографе «Цвет-800» с пиролитической приставкой в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Исследовалась кварцевая крупка фракции (–0.5+0.25 мм) навеской 500 мг, предварительно подвергнутая магнитной сепарации. Непосредственно перед исследованием образцы прогревались до 100 °С для удаления воды, сорбированной поверхностью кварцевых зерен. Нагрев образцов проводили в кварцевом реакторе в течение 5 мин, в качестве газа-носителя использовался гелий. Для удаления примесей газ-носитель предварительно очищали на колонке дополнительной очистки. Выделяемые в ходе нагрева газы предварительно накапливали на форколоне при температуре жидкого азота. Затем они последовательно поступали в рабочую колонку хроматографа GS-Q (30 м×0.53 мм×40 мкм), в детектор по теплопроводности и пламенно-ионизационный детектор. Обработка хроматографических сигналов осуществлялась с помощью программы TWS–MaxiChrom. Измерение концентрации выделяемых газов из кварцевой крупки выполнено в двух температурных интервалах: 100–600 °С и 600–1000 °С. Газоотделение в области высоких температур считается наиболее важным показателем качества кварца как сырья для плавления высококачественного кварцевого стекла. Высокотемпературные формы включений,

по сравнению с низкотемпературными, удаляются наиболее трудно в процессе термического обезгаживания и поэтому определяют прозрач-

ность или пузырчатость получаемого стекла. Результаты газохроматографического исследования приведены в Таблице.

Таблица
Содержание газов, выделившихся при нагревании кварца месторождения Фенькина-Лампы, ppm

Тип кварца	Число проб	Интервал нагрева, °С	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	CH ₄	ТУ	Сумма
I	4	100–600	<u>91–446</u> 326	<u>4.03–5.89</u> 5.05	0	<u>0.56–0.98</u> 0.75	<u>0.01–0.04</u> 0.02	<u>0.02–0.14</u> 0.07	<u>98–451</u> 332
		600–1000	<u>159–545</u> 397	<u>6.49–7.81</u> 7.18	<u>0–1.41</u> 0.23	<u>0–1.40</u> 0.71	<u>0.31–0.56</u> 0.44	<u>0.39–0.93</u> 0.56	<u>169–555</u> 406
II	13	100–600	<u>39–1117</u> 491	<u>0.84–8.71</u> 5.04	0	<u>0–2.15</u> 0.68	<u>0–0.06</u> 0.03	<u>0–0.22</u> 0.09	<u>41–1126</u> 497
		600–1000	<u>41–647</u> 315	<u>0.78–9.80</u> 6.50	<u>0–0.37</u> 0.12	<u>0–1.87</u> 0.70	<u>0.14–0.57</u> 0.37	<u>0–0.89</u> 0.43	<u>42–658</u> 323
III	13	100–600	<u>23–1032</u> 480	<u>0.54–27.1</u> 7.14	<u>0–1.32</u> 0.13	<u>0–3.93</u> 0.97	<u>0–0.58</u> 0.07	<u>0–1.14</u> 0.22	<u>32–1066</u> 489
		600–1000	<u>79–787</u> 408	<u>0.9–15.6</u> 8.2	<u>0–1.73</u> 0.39	<u>0–16.3</u> 2.19	<u>0.1–1.7</u> 0.66	<u>0–3.18</u> 0.85	<u>80–804</u> 421

Примечание: I – молочно-белый крупно-гигантозернистый, II – серовато-белый средне-крупнозернистый, III – светло-серый средне-крупнозернистый. ТУ – сумма тяжелых углеводородных газов (C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈). В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – среднее.

Основным компонентом газовой фазы, выделяющейся из кварца при нагревании, является H₂O (90–99%). В менее значимых концентрациях присутствуют CO₂, CO, N₂ и углеводородные газы. Устанавливаются заметные различия в общей газонасыщенности образцов кварца. При нагревании от 100 до 1000 °С концентрация выделяющихся газов варьирует по разным пробам от 105 до 1490 ppm.

Содержание H₂O в кварце характеризуется большим разбросом значений – от 100 до 1470

ppm. Существенное выделение H₂O наблюдается как в низкотемпературной (100–600 °С), так и в высокотемпературной (600–1000 °С) областях. Соотношения количества воды, выделившейся в этих областях не обнаруживают строгой закономерности (рис. 1). Половина из изученных образцов характеризуется существенно большим выделением воды в низкотемпературной области, для трети образцов соотношение этих значений одинаковое, в остальных образцах преобладает количество высокотемпературной воды.

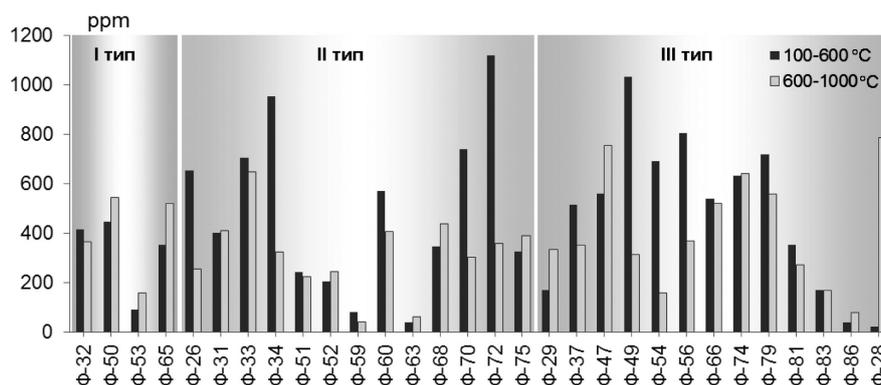


Рис. 1. Соотношения содержания воды, выделившейся в низкотемпературной (100–600 °С) и высокотемпературной (600–1000 °С) областях по типам кварца

Для кварца II и III типов средние значения выделения низкотемпературной воды составляют 491 и 480 ppm, соответственно, и превышают средние величины выделения высокотемпературной воды (315 и 408 ppm). В кварце I типа

наблюдается обратная картина: средняя величина выделившейся низкотемпературной воды (326 ppm) меньше, чем среднее значение высокотемпературной воды (397 ppm). В низкотемпературном диапазоне обычно происходит растрески-

вание более крупных газовой-жидких включений, а высокотемпературном – вскрываются включения мельчайших размеров, и происходит удаление молекулярно-дисперсной воды, растворенной в структуре кварца [3]. По-видимому, повышенное содержание высокотемпературной воды в кварце месторождения Фенькина-Лампи связано с большим количеством ультрамелких газовой-жидких включений, что подтверждается и микроскопическими наблюдениями, и, возможно, присутствием структурно-связанной воды. Обращает на себя внимание отсутствие четкой связи между общим содержанием воды в кварце и его принадлежностью к какому-либо из трех технологических типов (рис. 2). В каждой из трех групп кварца присутствуют образцы как с относительно низкой водонасыщенностью (100–250 ppm), так и с **высокой водонасыщенностью** (900–1400 ppm). Вероятно, это является следствием наличия нескольких генераций зерен кварца (в разной степени водонасыщенных) в пределах каждого из трех технологических типов кварца, что отмечалось ранее при микроскопическом анализе кварцевых зерен [6]. Наиболее узкий диапазон вариаций содержания H_2O (250–990 ppm) соответствует молочно-белому крупно-гигантозернистому кварцу (I тип), наибольший разброс значений (100–1470 ppm) установлен для серовато-белого средне-крупнозернистого кварца (II тип), для **светло-серого средне-крупнозернистого кварца** интервал значений составляет 116–1346 ppm. **В целом высокие значения концентрации высокотемпературной воды в кварце месторождения Фенькина-Лампи негативно характеризуют его качество как сырья для наплава высококачественных стекол.**

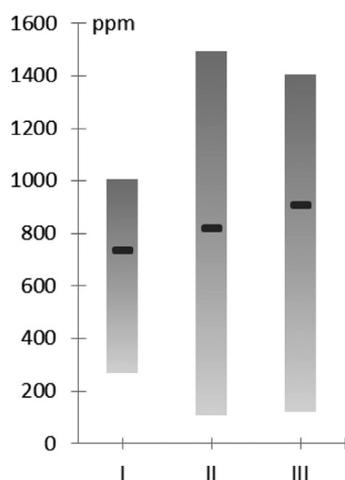


Рис. 2. Вариации содержания воды, выделившейся при нагревании от 100 °С до 1000 °С по типам кварца

Содержание азота (N_2) для большинства образцов незначительно и обычно не превышает 5 ppm (за исключением одного образца с аномально высоким общим содержанием выделившегося N_2 –17 ppm).

Общее содержание углекислоты (CO_2), выделяемой из кварцевой крупки при нагревании до 1000 °С варьирует от 1.5 до 43 ppm. При этом в низкотемпературном (100–600 °С) диапазоне выделение CO_2 несколько меньше, чем в высокотемпературном (600–1000 °С) интервале. Наибольший разброс величин общего выделения CO_2 наблюдается для кварца III типа, **минимальные вариации** – для кварца I типа.

Выделение монооксида углерода (CO) из кварцевой крупки незначительно – в среднем оно составляет 0.24 ppm и **отмечается преимущественно** в высокотемпературной области. Только в двух образцах кварца выделение CO наблюдается как в области высоких, так и в области низких температур, при этом содержание общего количества CO в этих образцах максимально и составило 3.1 и 1.2 ppm. Для части образцов кварца выделение CO в процессе нагрева до 1000 °С не наблюдается совсем.

Общее содержание углеводородных газов, выделившихся из кварца в интервале 100–1000 °С варьирует от 0.1 до 5.5 ppm, **составляя** в среднем 1.2 ppm. Среди углеводородов ведущую роль играет метан (CH_4), его доля составляет около 40–50 % мас. Для всей выборки кварца выделение углеводородов характерно в большей степени для высокотемпературной области (рис. 3) и может быть связано не только с декрепитацией включений, но и с процессом разложения малолетучих органических соединений, присутствующих в кварце [3]. Обращают на себя внимание в целом достаточно высокие концентрации углеводородных газов в жильном кварце месторождения Фенькина-Лампи по сравнению с этими показателями для жильного кварца южноуральских и приполярноуральских месторождений, варьирующими в диапазоне 0.1–0.9 ppm (Кузнецов и др., 2011). В технологии обогащения кварца данные о концентрации углеводородов в кварце имеют значение для расчета состава флотационного реагента. Существует предположение, что газовой-жидкие включения в минералах, вскрываясь в процессе измельчения, могут вносить заметный вклад в ионный состав пульпы [7].

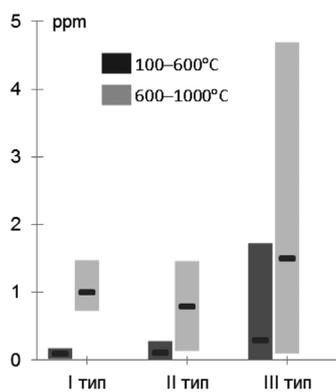


Рис. 3. Вариации суммарного содержания углеводородных газов, выделившихся в низкотемпературном (100–600 °С) и высокотемпературном (600–1000 °С) интервалах по типам кварца

Анализ общего газовыделения по типам кварца показывает, что наиболее однородным по содержанию газовой фазы является молочно-белый крупно-гигантозернистый кварц (I тип), для которого устанавливаются наиболее узкие диапазоны вариации величин всех определяемых газовых компонентов (рис. 4). Наибольший разброс значений концентрации газов, за исключением H_2O , и, соответственно, меньшая однородность кварца в пределах выделяемого типа соответствует светло-серому среднезернистому кварцу (III тип).

Таким образом, газохроматографическое изучение кварца месторождения Фенькина-Лампи показало, что в валовом составе газовой фазы, выделяющейся из кварца при нагревании до 1000 °С доминирует H_2O (90–99%). В значительно меньшем количестве присутствуют CO_2 , CO , N_2 и углеводородные газы. Общее содержание газов, выделившихся из кварца при нагревании, варьирует по разным пробам от 105 до 1490 ppm, не обнаруживая строгой закономерности в связи с принадлежностью кварца к какому-либо из выделяемых типов. Наиболее однородным по содержанию газовой фазы является молочно-белый крупно-гигантозернистый кварц (I тип), которому соответствуют наиболее узкие диапазоны вариации величин всех определяемых газовых компонентов и в среднем более низкие их концентрации.

Общее содержание H_2O в изученных образцах варьирует в широких пределах от 100 до 1470 ppm. Значения концентрации низкотемпературной воды, выделяемой в результате растрескивания крупных включений, сопоставимы со значениями концентрации высокотемпературной воды, выделяющейся в результате вскрытия мельчайших включений и, возможно, удаления структурно-связанной воды, определить которую планируется в дальнейшей работе. В целом достаточно высокие величины выделяемой высокотемпературной воды являются негативным показателем качества кварца как сырья для наплава высококачественных стекол. При разработке технологии глубокой очистки применительно к данному кварцу целесообразно использовать нестандартные подходы, учитывающие наличие как низкотемпературных, так и высокотемпературных форм газовой-жидких включений в кварце. К таким операциям можно отнести сверхвысокочастотную обработку кварцевой крупки, показывающую эффективность в отношении удаления газовой-жидких включений.

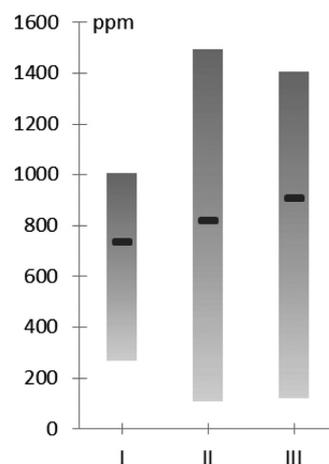


Рис. 4. Вариации суммарного содержания газов, выделившихся при нагревании от 100 до 1000 °С в различных типах кварца

Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания Института геологии КарНЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилевская Л. А., Гаранжа А. В. Месторождение жильного кварца Фенькина-Лампи: геолого-минералогические аспекты формирования, типоморфные свойства и оценка качества // Геолого-технологические исследования промышленных минералов Фенноскандии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2003. С. 29–38.

2. Данилевская Л. А., Скамницкая Л. С., Щипцов В. В. Кварцевое сырье Карелии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2004. 226 с.

3. 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.

4. Кузнецов С. К., Лютоев В. П., Шанина С. Н., Светова Е. Н., Сокерина Н. В. Особенности качества жильного кварца Уральских месторождений // Известия Коми НЦ, 2011. Вып. 4. № 8. С. 65–72.

5. Михайлов В. П., Аминов В. Н. (ред.) Минерально-сырьевая база Республики Карелии. Книга 2. Петрозаводск: Карелия, 2006. 356 с.

6. Скамницкая Л. С., Данилевская Л. А. Выбор методов обогащения кварца на основе закономерностей распределения и форм нахождения в нем примесей (на примере участков Меломайс и Фень-

кина-Лампи) // Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. Сборник научных статей по материалам российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. С. 83–94.

7. Скамницкая Л. С., Каменева Е. Е. Изучение газозо-жидких включений в минералах с позиций технологической минералогии // Обогащение руд, 2005. № 2. С. 31–36.