

***Проблемы получения
оптического кварцевого стекла
на основе особо-чистого
природного кварцевого
материала***

А.И. Непомнящих

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

E-mail: ainep@igc.irk.ru

Коллектив авторов

**А.И.Непомнящих¹, Т.Ю.Гармышева¹,
И.А.Елисеев¹, А.П.Жабоедов¹, М.Д.Зимин¹,
А.С.Паклин¹, О.Н.Саломеин¹, А.М.Федоров¹,
А.А.Шалаев¹, Р.Ю.Шендрик¹, А.К.Лесников²,
П.А.Лесников², В.С.Романов³, А.К.Субонаков⁴.**

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

**²ООО «НПФ Кварцевое стекло»,
Санкт-Петербург, ул. Бабушкина 36,**

**³ЗАО»Кварцевые материалы»,
Иркутск, ул.Фаворского 1а,**

**⁴Байкальский институт природопользования СО РАН,
Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6**

Содержание

- **Введение**
- **Гарганский кварценосный район**
- **Ока-Урикский блок**
- **Разновидности кварцитов**
- **Кварцевые концентраты**
- **Кварцевое стекло**
- **Кристаллизация кварцевого стекла**
- **Заключение**

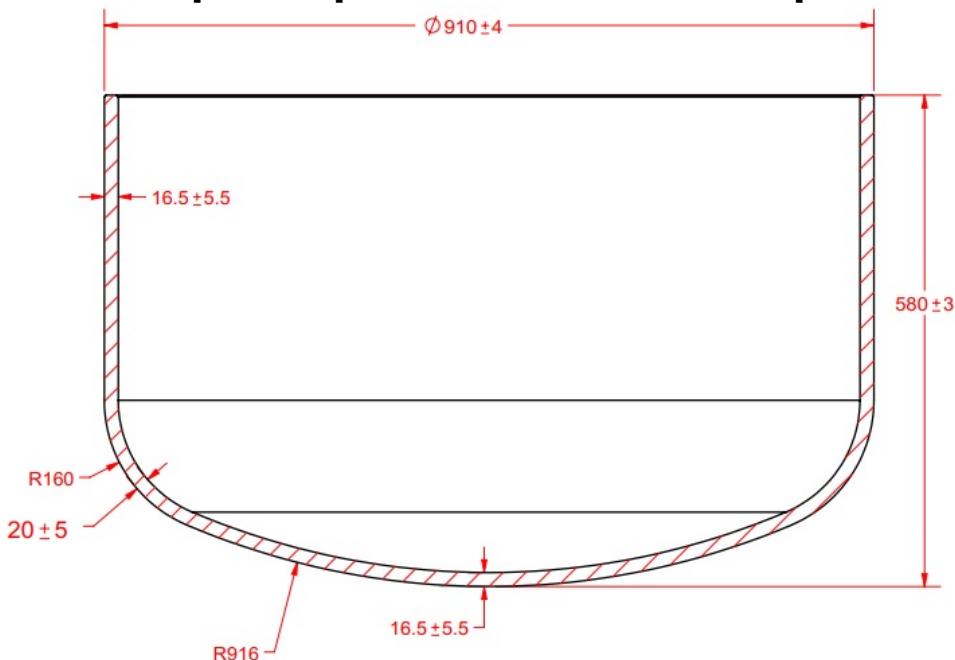
Введение

Природное кварцевое сырье широко используется для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты. На основе этих концентратов производится оптическое кварцевое стекло для видимой и ближней инфракрасной областей спектра, а также термостойкая кварцевая керамика самого широкого применения.



Введение

Большеразмерные тигли для выращивания монокремния диаметром 300 мм



Габаритные размеры тигля 36 дюйма:

Внешний диаметр тигля 910 ± 4 мм

Толщина боковой стенки и дна тигля $16,5 \pm 5,5$ мм

Толщина стенки на изгибе тигля 20 ± 5 мм

Радиус дна тигля 916 мм

Радиус закругления на изгибе 160 мм

Высота тигля 580 ± 3 мм

Содержание примесей, ppm

Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	B	P	Cr	Ni	Σ
0,3	12	1,4	0,7	0,04	0,02	0,03	0,5	0,3	0,4	0,1	0,1	0,01	0,01	15,9

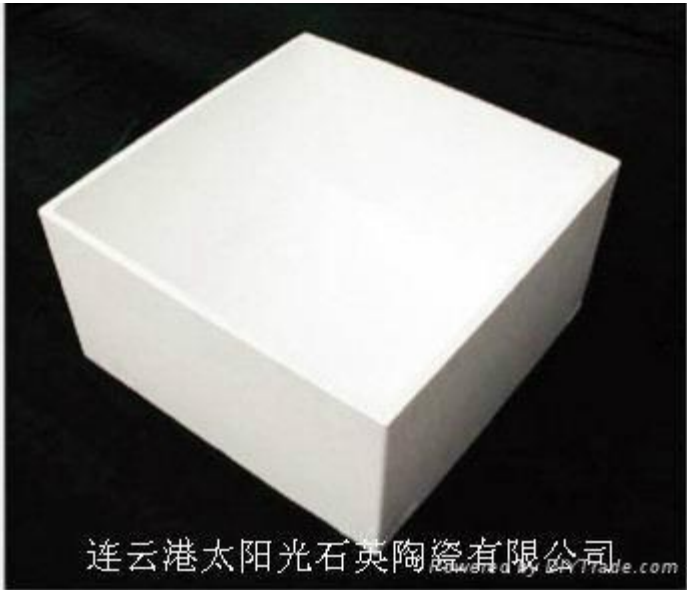
Температура размягчения не ниже 1630 °С.

Рабочая температура – 1450 °С. Общее время пребывания тигля в печи при рабочей температуре не менее 200 ч.

Введение

Большеразмерные тигли для выращивания мультикремния

Радиопрозрачные обтекатели высокоскоростных летательных аппаратов



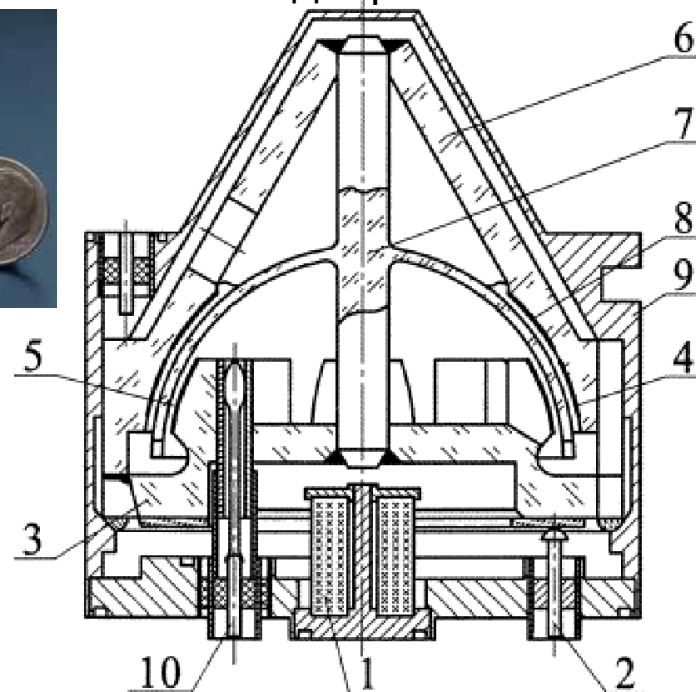
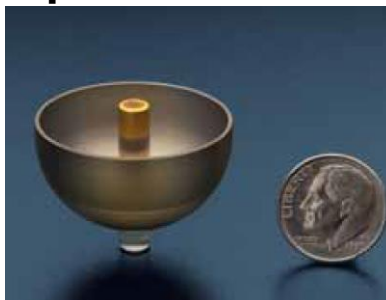
Трубы и стержни, используемые для получения кварцевой керамики должны быть **устойчивы к кристаллизации**. При испытаниях в воздушной среде при температуре 1250 °С в течение 2 часов на поверхностях труб и стержней не допускается наличие следов кристаллизации

Содержание примесей, ppm

Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	B	P	Cr	Ni	Σ
0,3	12	1,4	0,7	0,04	0,02	0,03	0,5	0,3	0,4	0,1	0,1	0,01	0,01	15,9

Введение

Волновые твердотельные гироскопы Высокая степень добротности



1 – геттерный насос; 2 – гермоввод; 3 – измерительная плата; 4 – емкостный управляющий электрод; 5 – емкостный датчик; 6 – узел возбуждения; 7 – резонатор; 8 – кольцевой электрод; 9 – вакуумный контакт; 10 – коаксиальный гермоввод

Характеристики	Тип I	Тип II	Тип III	Тип IV
Метод производства	Плавка сырья в печи	Плавка сырья в пламени	Парофазный гидролиз SiCl ₄ в пламени	Окисление SiCl ₄ в плазме
Содержание примесей, ppm:				
Al	50...180	10...50	0,05	0,05
Fe	0,7...5,0	0,5...3,0	0,1	0,1
Na	4...7	0,06...2,0	0,04	0,04
Cl	–	–	0...50	2...10
OH	2...4	400	1200	0...500
Марки:				
РФ	КИ	КВ; КУ-2	КУ-1; Р	КУВИ
Германия	Infrasil-301, 302, 303	Homosil, Herasil-1, 2, 3	Suprasil-1, 2, 3, 311, 312	Suprasil-300
США				
“Corning”	–	–	Corning 7940, 7980	Corning 7943
“General Electric”	GE-105, 114, 125, 201	GE-102, 104	GE-151	–
Япония				
“Nippon”	IF, 2020, 2030	UF, SG, 1020, 1060	BF, 4040	ED-A, C
“Tosoh”	–	–	ES	–
Франция				
“Quartz et silice”	Pursil-259, 403	Pursil optique	Tetrasil	–
Англия				
“Thermal Syndicate”	IR-Vitreosil	Vitreosil 0.55, 0.66	Spectrosil	Spectrosil WF

Введение

Волновые твердотельные гироскопы **Высокая степень добротности**

Тип 1. КИ, Infrasil-301, 302-плавлением в вакууме или в водородной среде в электропечи кварцевого концентрата из природного кварцевого сырья.

Тип 2. KB, КУ-2, Herasil-1,2 –наплавлением в факеле водородно-кислородного пламени из кварцевого концентрата на основе природного кварцевого сырья.

Тип 3, КУ-1, Suprasil 311, 312 изготавливается высокотемпературным гидролизом SiCl_4 в водородно-кислородном пламени. Содержание примесей в этом кварцевом стекле низкое, за исключением хлора и гидроксильных групп. Концентрация последних обычно высокая (до 1300 ppm).

Тип 4, КУВИ, Suprasil 300 - получают обычно окислением SiCl_4 в высокочастотной плазме; концентрация примесей составляет в нем всего несколько ppm.

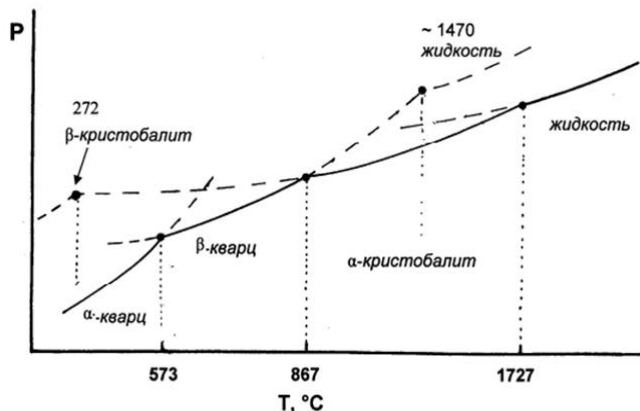
Таблица 3. Массовые доли примесей в кварцевых концентратах сверхглубокого обогащения, ppm

Элемент	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	B	P	Cr	Ni	ОН	Σ
ИГХ	0,6	3,9	0,6	0,4	0,2	0,1	0,002	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,005	0,001		6,6
RQ-2Кi	0,09	5,3	2,8	0,1	0,09	0,01	0,01	0,29	0,09	0,29	0,07		0,01	0,01		9,2
RQ-1K	0,05	5,3	2,9	0,1	0,07	0,01	0,01	0,05	0,03	0,29	0,07		0,01	0,01		8,9
ЮТА 4	0,4	8	1,4	0,7	0,07	0,004	0,013	1,0	0,4	0,2	0,05	0,1	0,007	0,002		12,4
ЮТА 8	0,05	8	1,3	0,4	0,01	0,001	0,01	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,001	0,001		10
ПНППК	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01			0,01		0,1	

Введение

Оптически объемно однородное кварцевое стекло - $\Delta n \leq 10^{-6}$?

Нижняя температурная граница существования высокотемпературного (β -)кварца четко определяется точкой инверсии (573°C). Что касается верхней границы, то здесь дело обстоит значительно сложнее. Формально, в соответствии с диаграммой Феннера, β -кварц превращается в высокотемпературный тридимит при 870° С. Однако, это превращение осуществляется только в присутствии минерализаторов и в системе чистого кремнезема не имеет места. Фактически область существования β -кварца простирается до 1400—1450° С, а выше этой температуры он превращается в аморфную фазу или в высокотемпературный (β -) кристобалит.



Фазы	Плотность, г/см ³	Сингония	Область стабильности	Показатель преломления
Кварц (α)	2,65	Тригональная	< 573	1,544
Кварц (β)	2,51	Гексагональная	570-1470	
Кристобалит (β)	2,21	Кубическая	> 1470	
Кристобалит (α)	2,27	Тригональная	< 268	1,487
Стекло	2,2	Рентгеноаморфный		1,46
Опал	1,9-2,5	Разупорядочный		1,44

На основе свойств полиморфных модификаций диоксида кремния, можно сделать предположение о том, что получение оптически однородного кварцевого стекла из минерального сырья возможно только через **полиморфную модификацию кристобалита**.

Введение

1998 год – начало работ ИГХ СО РАН по поиску и изучению высоко-чистого природного кварцевого сырья в Восточном Саяне в связи с разработкой технологии прямого получения кремния для солнечной энергетики из UMG кремния.

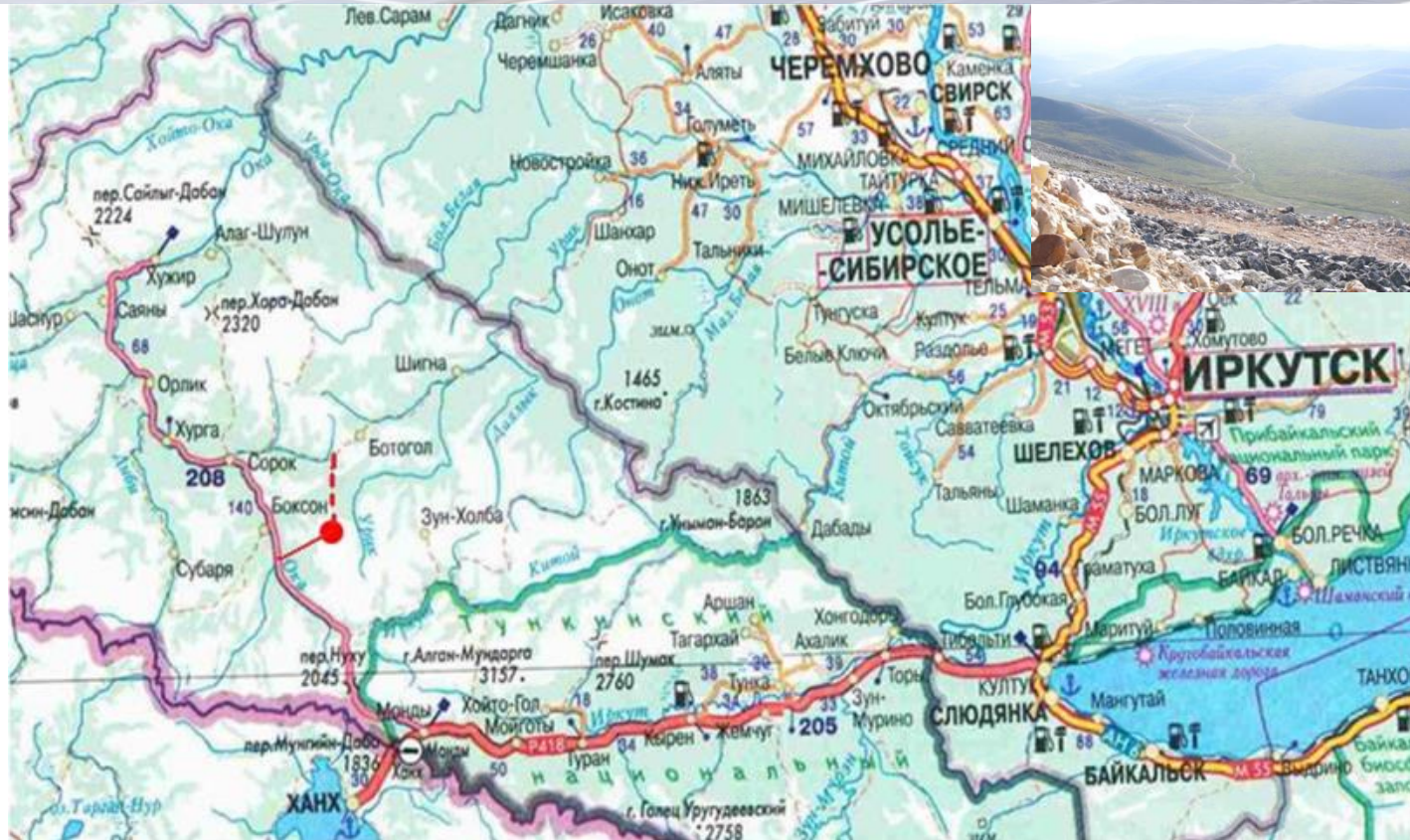
1999 – 2001 год. Геолого-геохимические исследования кварцевого сырья проявления Бурал-Сардык. Лицензии: УДЭ 00237 ТП, УДЭ 00590 ТП, УДЭ 00591 ТП – ИГХ СО РАН

2001 -2003 годы. Бурал-Сардыкское месторождение кварцитов для металлургии кремния и наплава кварцевого стекла участок северный. Геолого-разведочные работы. ООО «ОКА-К», ИГХ СО РАН. Лицензия УДЭ 00 701 ТР

2014 - «Разработка технологии переработки исходных кварцитов» (шифр «Оболочка -2), хозяйственный договор с ОАО «ОНПП «Технология»

2016 год – Лицензия на пользование недрами УДЭ 01759 ТР, срок окончания лицензии 15.06.2041 года, ЗАО «Кварцевые материалы». Участок Ока-Урикский.

Гарганский кварценосный район



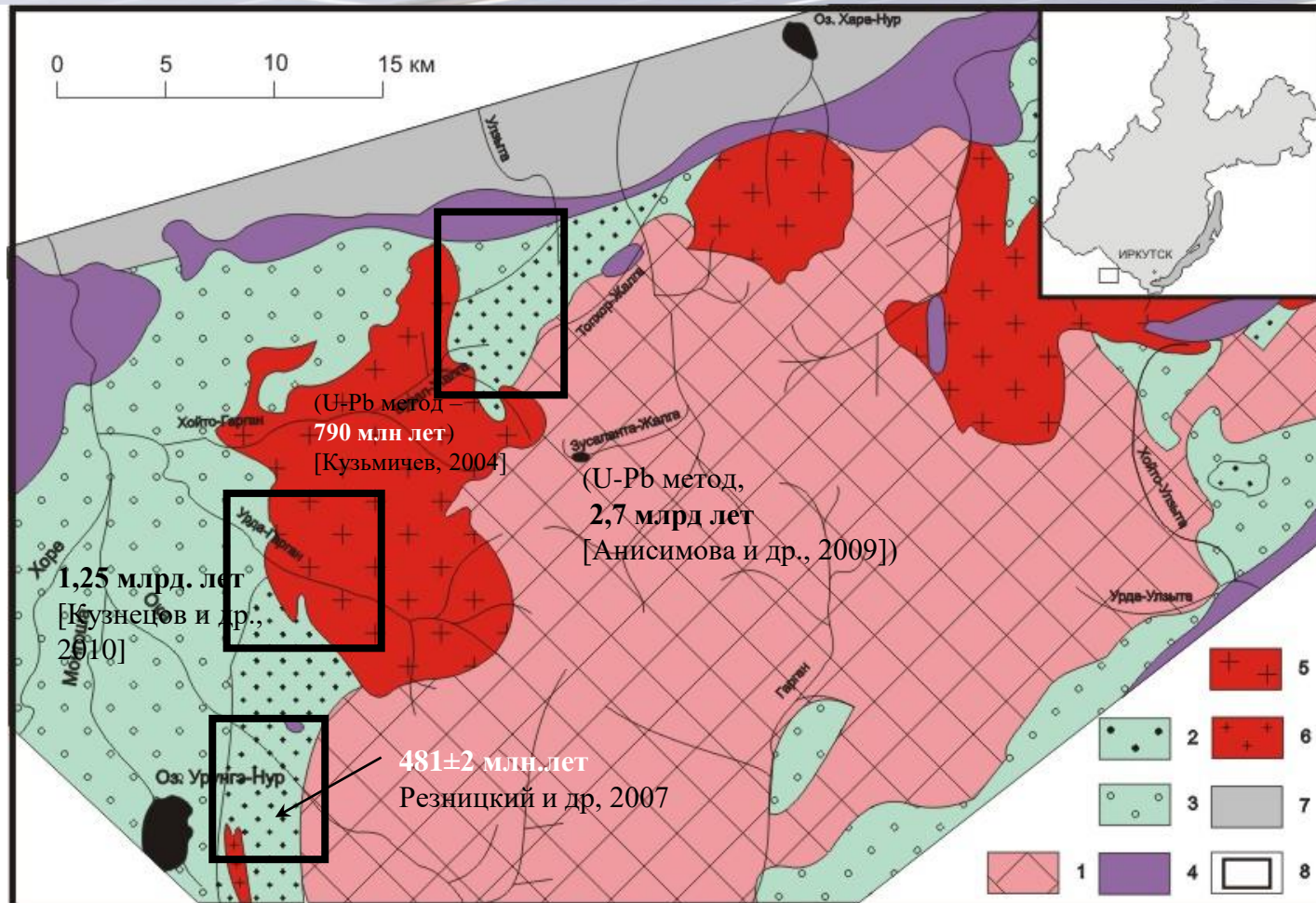
***По нашим оценкам прогнозные ресурсы кварцитов разного назначения Гарганского кварценосного района составляют 134 млн.тонн.**

*Е.И. Воробьев, А.М. Спиридонов, А.И. Непомнящих, М.И. Кузьмин. ДАН,2003т. 390, 2, с. 219-223.

*А. М. Fedorov, V. A. Makrygina, A. I. Nepomnyaschikh et al. Acta Geochim, (2019) 38(1), pp. 22–39

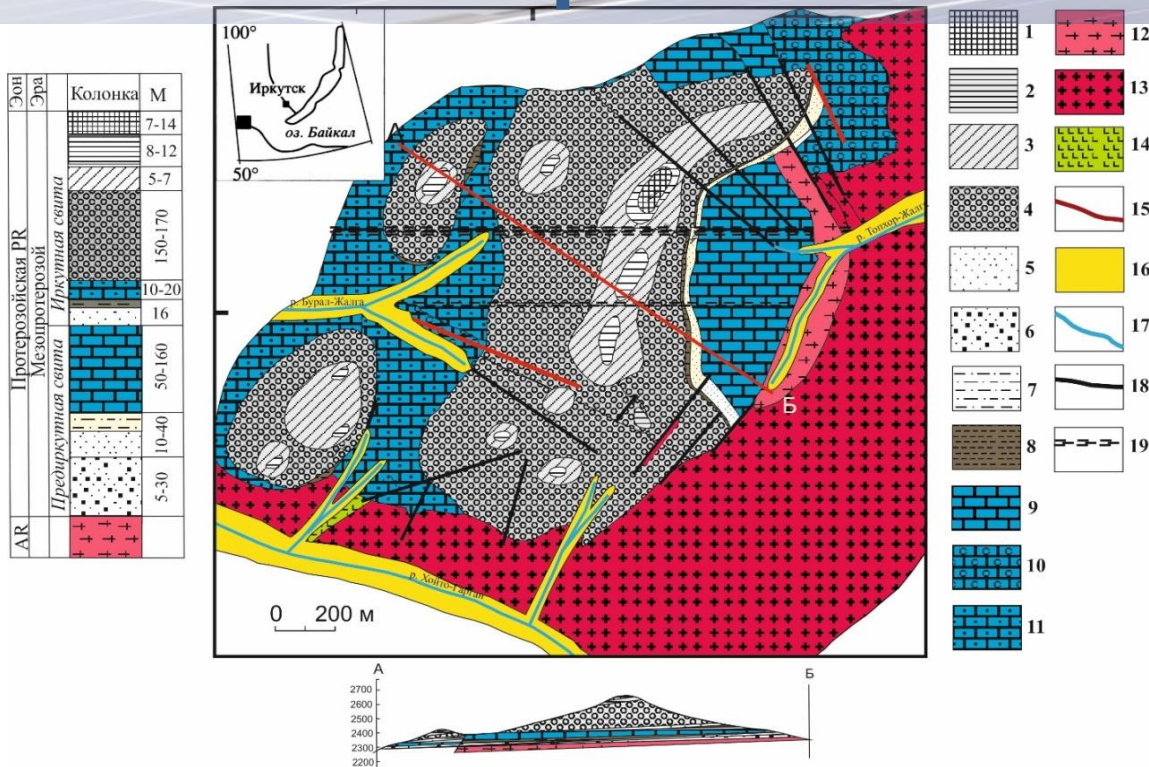
*А.М.Федоров, В.А.Макрыгина, А.М.Мазукабзов, А.И. Непомнящих и др. Георесурсы, 2021, 4, стр. 96-106

Гарганский кварценосный район



1.Фундамент Гарганской глыбы (гнейсы, плагиомигматиты, гнейсо-тоналиты и амфиболиты) ; 2.поля распространения кварцитов (силицитов) иркутской свиты; 3.чехол Гарганской глыбы (иркутская, монгошинская, уртагольская, свиты), (известняки, кварциты, кремнистые сланцы); 4.офиолиты (серпентинизированные гарцбургиты и дуниты с линзами хромитов; вебстериты, ортопироксениты, габбро-нориты, нориты; метабазальты); 5.гранитоиды Сумсунурского комплекса (гранодиориты); 6.гранитоиды Мунку-Сардыкского комплекса; 7.палеозойский чехол Тувино-Монгольского массива; 8. – границы изученных участков

Ока-Урикский блок



Геологическая карта Ока-Урикского блока с месторождением кварцитов Бурал-Сардык

1 – суперкварциты; 2 – белые мелкозернистые кварциты; 3 – светло-серые, серые осветленные полосчатые кварциты; 4 – темно-серые, почти черные кремневидные микрокварциты; 5 – кварцевые метапесчаники; 6 – аркозовые метапесчаники; 7 – переслаивание кварцевых алевролитов с алевроито-глинистыми (серицитовыми) сланцами; 8 – углисто-серицит-кремнистые сланцы; 9 – известняки, доломиты, мраморы; 10 – скарны и скарнированные породы; 11 – кремнистые карбонаты; 12- гнейсы, гнейсо-диориты и гнейсо-граниты; 13 – тоналиты, гранодиориты, граниты, диориты, габбро-диориты сумсунурского комплекса; 14 – мелкий шток диабазов; 15 – дайки порфириров; 16 – аллювиальные отложения; 17 – реки; 18 – разломы, 19 – зоны милонитизации.

*Д.Ц. Аюржанаева, А.М. Федоров, А.М. Мазукабзов, А.И. Непомнящих, Э.А. Очирова, В.Ф.Посохов. Геология и геофизика, 2020, N 10, стр. 1316-1330

**А.М. Мазукабзов, А.М. Федоров, А.И. Непомнящих.// Геодинамика и геотектоника, 2020, т 11, в.2, стр. 244-246

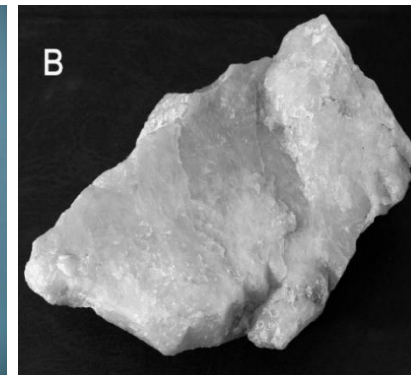
Продуктивные разновидности кварцевого материала Восточного Саяна



Суперкварцит



Мелкозернистый



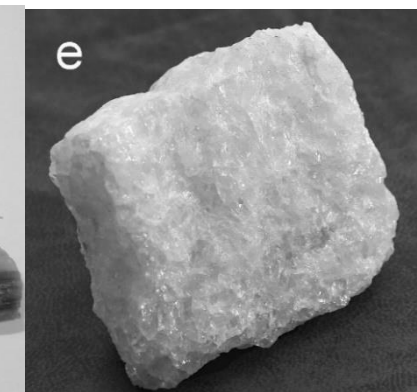
Сливной



Сливной SW1



Исходный



Чипикет



Сливные Урдагарган



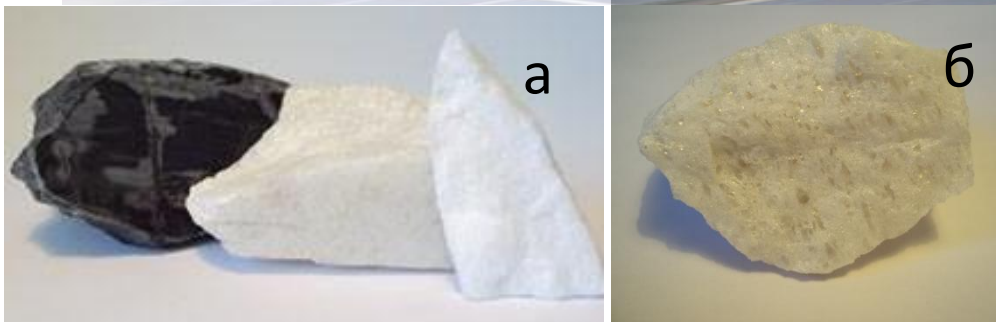
*А.И. Непомнящих, А.М. Федоров, А.П. Жабоедов, М.Г. Волкова. Высокочистые кварциты Восточного Саяна // Геология и геофизика. 2023. 8, стр. 1205-1215

**А. И. Непомнящих, А. П. Жабоедов, М. Г. Волкова, А. М. Федоров, В. Н. Яшин// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2019, №3, стр. 113-121

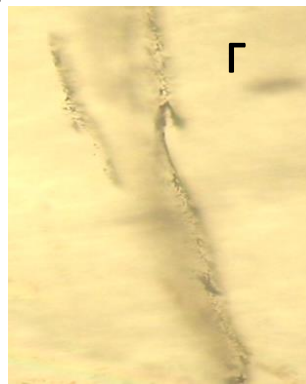
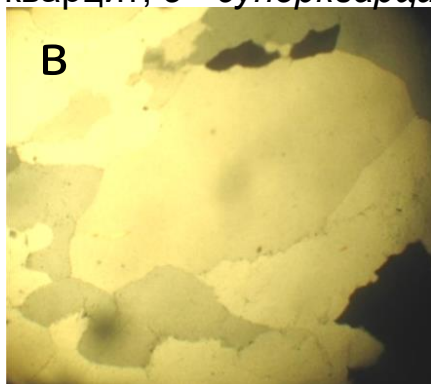
***Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П. и др. // Физика и химия стекла, 2018, т.44, № 2, стр.169-177

****М.Г.Волкова, А.И.Непомнящих, А.М.Федоров и др. // Геология и геофизика, 2017, т. 58, № 9, с.1324-1331

Характеристика образцов



а - слева направо – черный микрозернистый кварцит с зонами осветления вдоль трещин, суперкварцит» белый с голубоватым оттенком, мелкозернистый кварцит; б - суперкварцит



в - форма выделения зерен

г - точечные включения углеродистого вещества

Суперкварциты. Высокочистые разновидности кварцитов месторождения Бурал-Сардык, названные «суперкварциты»* характеризуются мономинеральным кварцевым составом (99,9% породы).

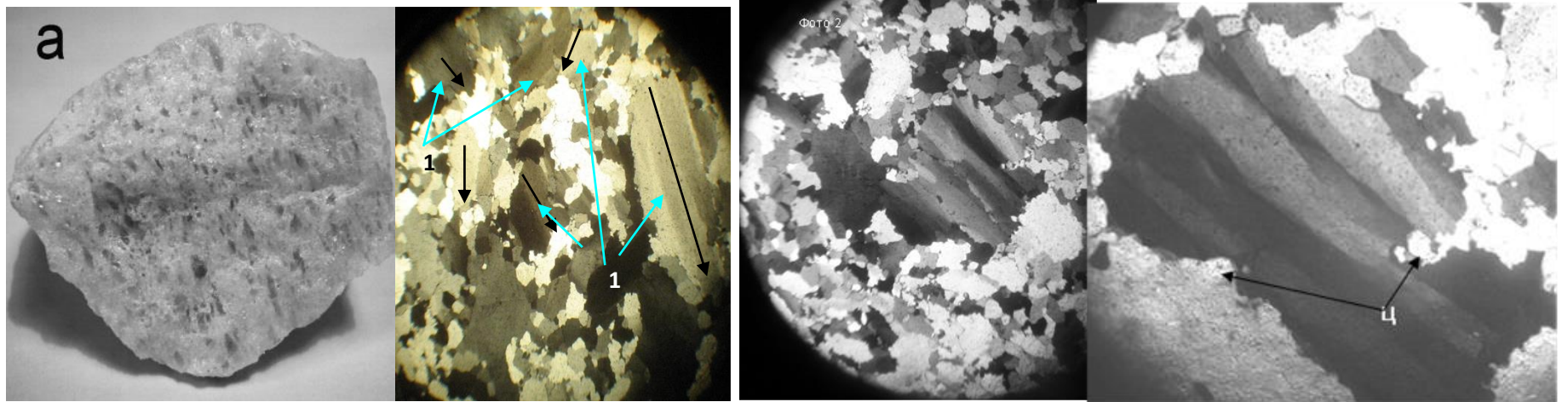
**На фоне мелко- (<0,2 мм) и среднезернистых (0,2-2 мм) кварцевых агрегатов выделяются прозрачные бесцветные удлиненные зёрна кварца размерами до 3 мм. Они ориентированы либо субпараллельно, либо не имеют четкой ориентировки

*Воробьев Е. И., Спиридонов А. М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. // ДАН, 2012. Т. 442. № 2 С. 244–249

**Непомнящих А.И. и др //Физика и химия стекла, 2017, т.43, № 3, стр. 288-295

***А.И. Непомнящих, А.М. Федоров, А.П. Жабоедов, М.Г. Волкова. Высокочистые кварциты Восточного Саяна // Геология и геофизика. 2023. 8, стр. 1205-1215

Характеристика образцов



Суперкварциты. Монокварцит с порфиробластовой структурой. Состав: кварц двух генераций, их соотношение ~ 30-40 х 70-60%

Кварц первой генерации (30-40%) представлен в основном крупными зернами (от 0,4 х 0,6 до 1х 2мм) с зазубренными изрезанными границами. Для этих зерен характерны как пластическая, так и хрупкая деформации. Первая проявляется во всех зернах этой группы в виде блочно-волнистого погасания. Хрупкая деформация представлена прямолинейными и слабоволнистыми трещинами протяженностью до 0,5-0,8мм.

Кварц второй генерации (60-70%) зернами, форма которых практически изометричная, границы прямолинейные и четкие. Деформации как хрупкие, так и пластические здесь отсутствуют.

*Непомнящих А.И. и др //Физика и химия стекла, 2017, т.43, № 3, стр. 288-295

Характеристика образцов



Мелкозернистые кварциты отличаются от суперкварцитов относительной однородностью агрегатов по форме и размерам, они сложены микро- и тонкозернистым кварцем (<0,1 мм). В обеих разновидностях кварца выявлены включения диккита, алунита, пирита, серицита, а также тонкие прожилки и точки углеродистого вещества в межзерновом пространстве

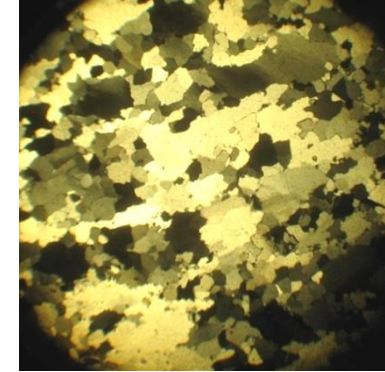
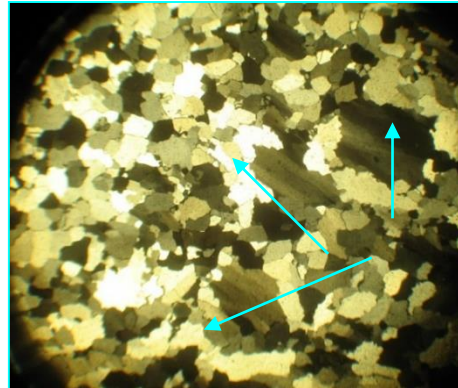
Флюидные включения (ФВ) в агрегатах кварца суперкварцитов и мелкозернистого кварцита Ока-Урикского блока достигают 18 мкм и распределены преимущественно по секущим трещинам, в межзерновом пространстве и реже внутри агрегатов. Встречаются ФВ уплощенные изометричной, округлой формы и сложной морфологии. *Рассчитанные концентрации солей в составе флюида соответствует: 5,5-5,7 мас.% экв. NaCl - для суперкварцитов и 9,1-9,4 мас.% экв. NaCl - для мелкозернистого кварцита.

*М.Г.Волкова, А.И.Непомнящих и др.//Геология и геофизика, 2017, т. 58, № 9, с.1324-1331

*Непомнящих А.И., Волкова М.Г. И др.//Физика и химия стекла, 2018, т.44, № 2, стр.169-177.

Характеристика образцов

Мелкозернистые кварциты



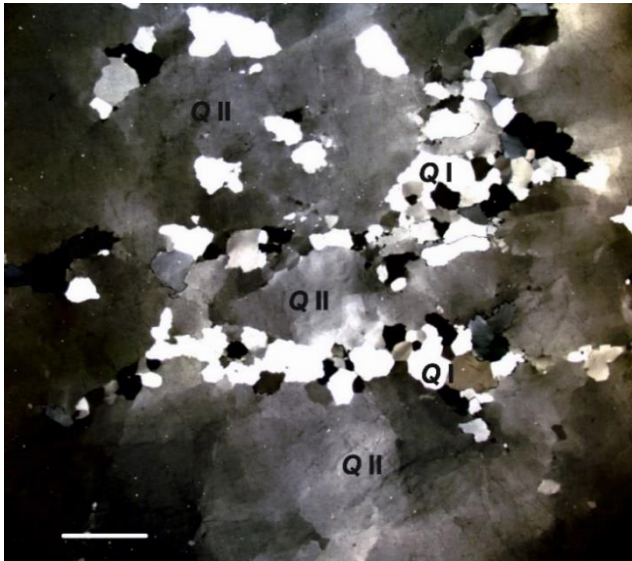
Тонкозернистая мономинеральная порода с порфиробластовой структурой белого цвета. Порфиробласты размером до 0,8 – 1,0 мм имеют удлиненный облик и располагаются относительно друг друга субпараллельно. В площади шлифа порфиробласты развиты неравномерно. Для них характерны извилистые (изъеденные) границы, волнистое погасание и наличие трещин. Основная тонкозернистая масса (~90%) представлена зернами размером 0,12-0,3 мм., которые имеют четкие прямолинейные границы и прямое погасание.

I генерация - порфиробласты (реликтовый кварц), для которых характерны изъеденные границы и деформации как хрупкие, так и пластичные (трещины, волнистое погасание, соответственно).

II генерация – вмещающий тонкозернистый кварц (новообразованный кварц), форма зерен которого практически изометричная, границы прямолинейные и четкие. Деформации как хрупкие, так и пластические отсутствуют.

*А.И. Непомнящих, А.М. Федоров, А.П. Жабоедов, М.Г. Волкова. Высокочистые кварциты Восточного Саяна // Геология и геофизика. 2023. 8, стр. 1205-1215

Характеристика образцов



Сливной кварц отличается от других типов кварцитов размерностью и соотношением зерен. Субпараллельная ориентировка в зернах проявлена слабо. В этой породе мелкие зерна кварца (около 25% породы) заполняют промежутки между крупными и преимущественно гигантозернистыми (> 5 мм) агрегатами кварца, слагающими 75% породы; отмечаются единичные чешуйки серицита. В сливном кварце наблюдаются ФВ вытянутой трубчатой, вытянутой овальной, столбчатой, неправильной вытянутой, сложной формы. Соотношение двухфазовых (газ-жидкость) и однофазовых (жидкость) ФВ составляет 60/40. Размеры ФВ до 40 мкм. ФВ расположены внутри зерен кварца, реже в межзерновом пространстве. Зерна сливного кварца обладают большей флюидонасыщенностью по сравнению с зернами суперкварцитов.

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

Высокочистые кварциты Восточного Саяна // Геология и геофизика. 2023. 8, стр. 1205-1215

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

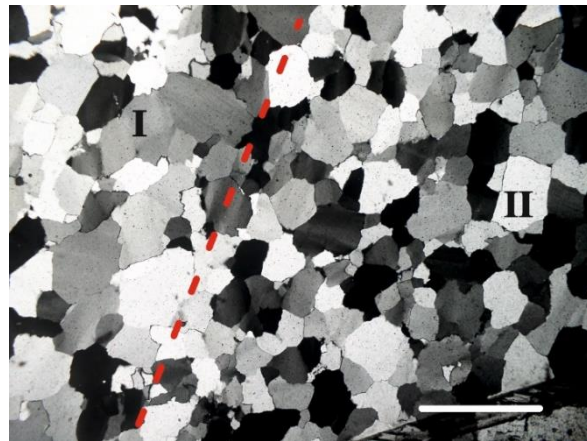
Кварцевые концентраты на основе сливного кварцита// Неорганические материалы, 2018, том 54, № 8, с. 850–853

**Волкова М.Г., Непомнящих А.И., Федоров А.М.//Записки минералогического общества, 2019, т.148, № 3, стр. 94-101

Характеристика образцов



Сахаровидный сливной кварцит характеризуется гомеобластовой микроструктурой и нацело сложен кварцем. Кварц характеризуется гранобластовым обликом, а именно представлен изометричными зернами почти одинакового размера. На отдельных участках образца встречаются зерна чуть меньшей размерности, но такие участки редки. Границы кварца ровные, иногда раковистые, редко зазубренные. Сахаровидный кварцит образует каймы вокруг сливного кварцита и встречается внутри него в виде каплевидных скоплений. На границе этих двух типов кварцитов в шлифе при скрещенных поляризаторах наблюдается еле заметное общее удлинение агрегатов в одном направлении. На микроуровне граница между этими двумя типами кварцитов проявлена плохо, размыта, трудно установить где заканчивается один тип и начинается другой. Сахаровидный от сливного в образце отличается чуть более разнообразным гранулометрическим составом (линейка агрегатов чуть более разнообразна по размерам). В целом характер взаимоотношений и границ между агрегатами в сахаровидном такой же, как сливном. Сахаровидный также нацело сложен агрегатами кварца, минеральные примеси отсутствуют

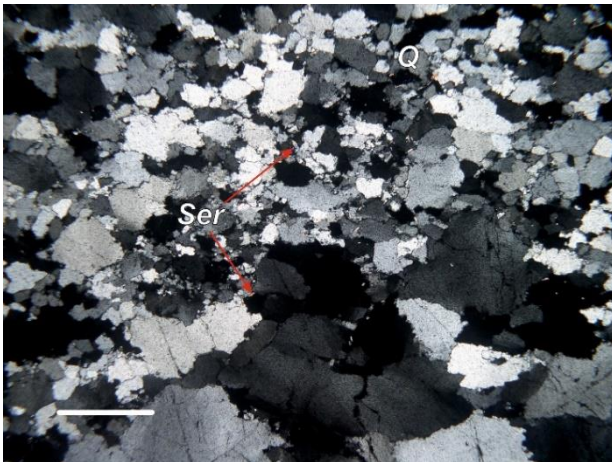


Характеристика образцов



Крупно-зернистые кварциты северо-восточного участка сложены на 99.5 % агрегатами кварца различной размерности. Размеры зерен варьируются в широком диапазоне от <math><0,1</math> до 1,5 мм. Границы зерен по характеру округлые, раковистые.

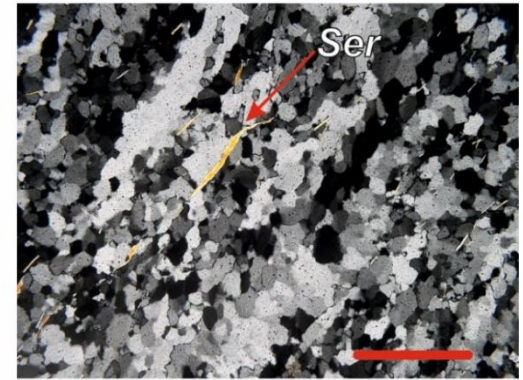
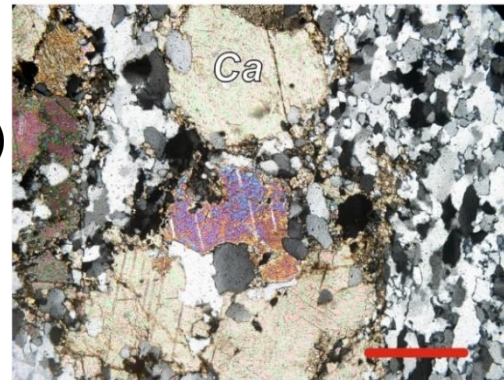
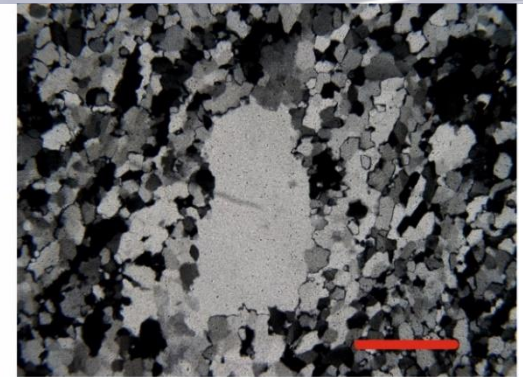
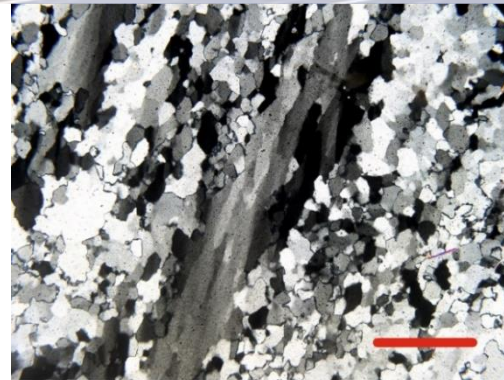
Во всех образцах данного типа встречается мусковит в виде отдельных иголочек и чешуек, неравномерно распределенных в агрегатах кварца, в ассоциации с рутилом и биотитом. Часто мусковитом заполнены трещины в породе. В некоторых образцах мусковит ассоциирует с углеродистым веществом.



*А.И. Непомнящих, А.М. Федоров, А.П. Жабоедов, М.Г. Волкова. Высокочистые кварциты Восточного Саяна // Геология и геофизика. 2023. 8, стр. 1205-1215

**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). 4: 96-106

Характеристика образцов



*Масштабная линейка на всех рисунках составляет 0,2 мм
Фото сделано при скрещенных поляризаторах*

Исходные кварциты (Уренгенур)
Кварциты уренгенурского блока являются слабоизмененными исходными породами гарганской кварцитоносной провинции.

Микрозернистые (<0,01 мм) породы слоистой, реже сланцеватой структуры с примесью карбоната и серицита (до 10%). При визуальном изучении препаратов как в проходящем, так и в отраженном свете под микроскопом ФВ в кварце не обнаружены.

*А.И. Непомнящих, А.М. Федоров, А.П. Жабоедов, М.Г. Волкова. Высокочистые кварциты Восточного Саяна // Геология и геофизика. 2023. 8, стр. 1205-1215

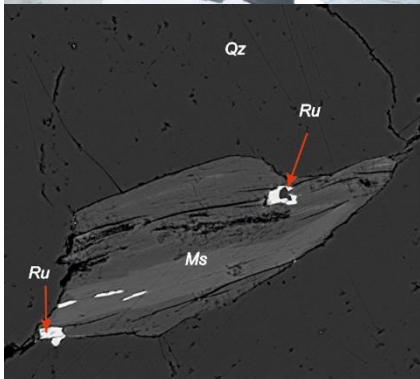
Характеристика образцов



Гранулированный кварц Анахчи-Чипикетской группы жил сложен агрегатами гиганто-, крупно-, средне- и мелкозернистой размерности в соотношении 5/10/70/20 % породы. В качестве постоянной примеси во всех образцах жильного 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 каолин, в пробе встречается водный магнетит (гётит) и сидерит.



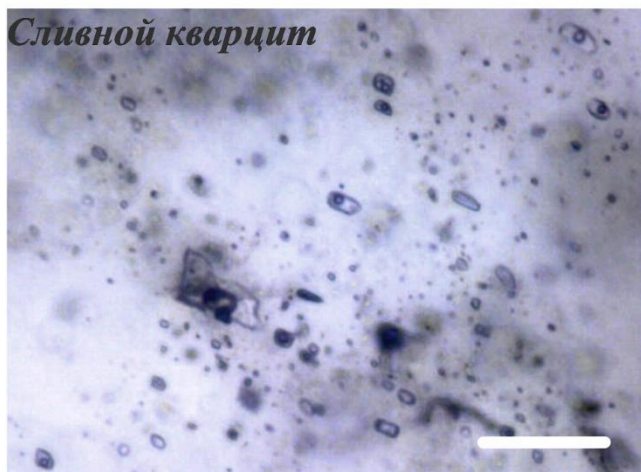
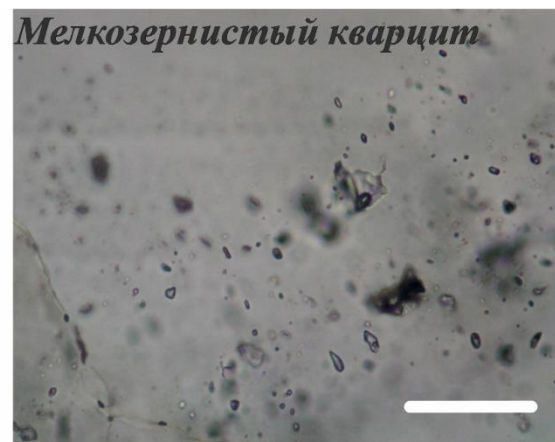
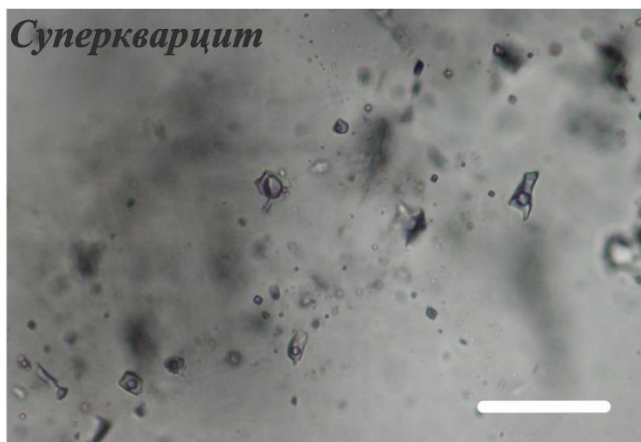
ФВ в гранулированном кварце часто образуют цепочки по граням зерен. Также ФВ находятся внутри зерен, реже наблюдаются в межзерновом пространстве, а также по трещинам. Наиболее крупные ФВ (до 55 мкм) наблюдаются в цепочках и внутри зёрен кварца. Состав ФВ углекислотно-водные двухфазовые ФВ - жидкая вода и газообразная CO_2 ; углекислотно-водные трёхфазовые, где CO_2 присутствует в двух агрегатных состояниях существенно газовые (однофазовые), содержащие плотную CO_2 .



*А.И. Непомнящих, А.М. Федоров, А.П. Жабоедов, М.Г. Волкова. Высокочистые кварциты Восточного Саяна // Геология и геофизика. 2023. 8, стр. 1205-1215

Характеристика образцов

Флюидные включения



Масштабная линейка на всех рисунках составляет 50 микрон

Характеристика образцов

Термодесорбционная масс-спектрометрия ФВ

Содержание основных летучих компонент во флюидных включениях (ppm).

Образец	H ₂ O			CO ₂	CO	C _x H _x	ΣC	H ₂	HCl	H ₂ S	SO ₂
	< 600°C	> 600°C	Всего								
Суперкварцит	58,2	65,7	123,9	2,4	9,4	3,7	7,9	0,2	1,9	0,8	0,2
Мелкозернистый кварцит	77,9	77,0	154,9	4,3	6,9	3,8	7,4	0,3	0,3	0,1	0,04
Сливной кварцит	177,7	285	462,7	8,1	19,9	5,8	16,3	0,1	0,8	0,02	0,48
Кварцит северо-восточного участка	54,8	65,0	119,8	4,9	22,0	3,2	13,6	0,1	0,4	0,1	0,1
Кварцит блока Уренгенур	65,5	75,3	140,8	4,0	9,7	2,4	7,3	0,0	0,3	0,1	0,2
Гранулированный кварц жилы 2821	69,3	38,0	107,3	22	3,6	4,8	11,7	0,1	0,1	0,1	0,1

Характеристика образцов

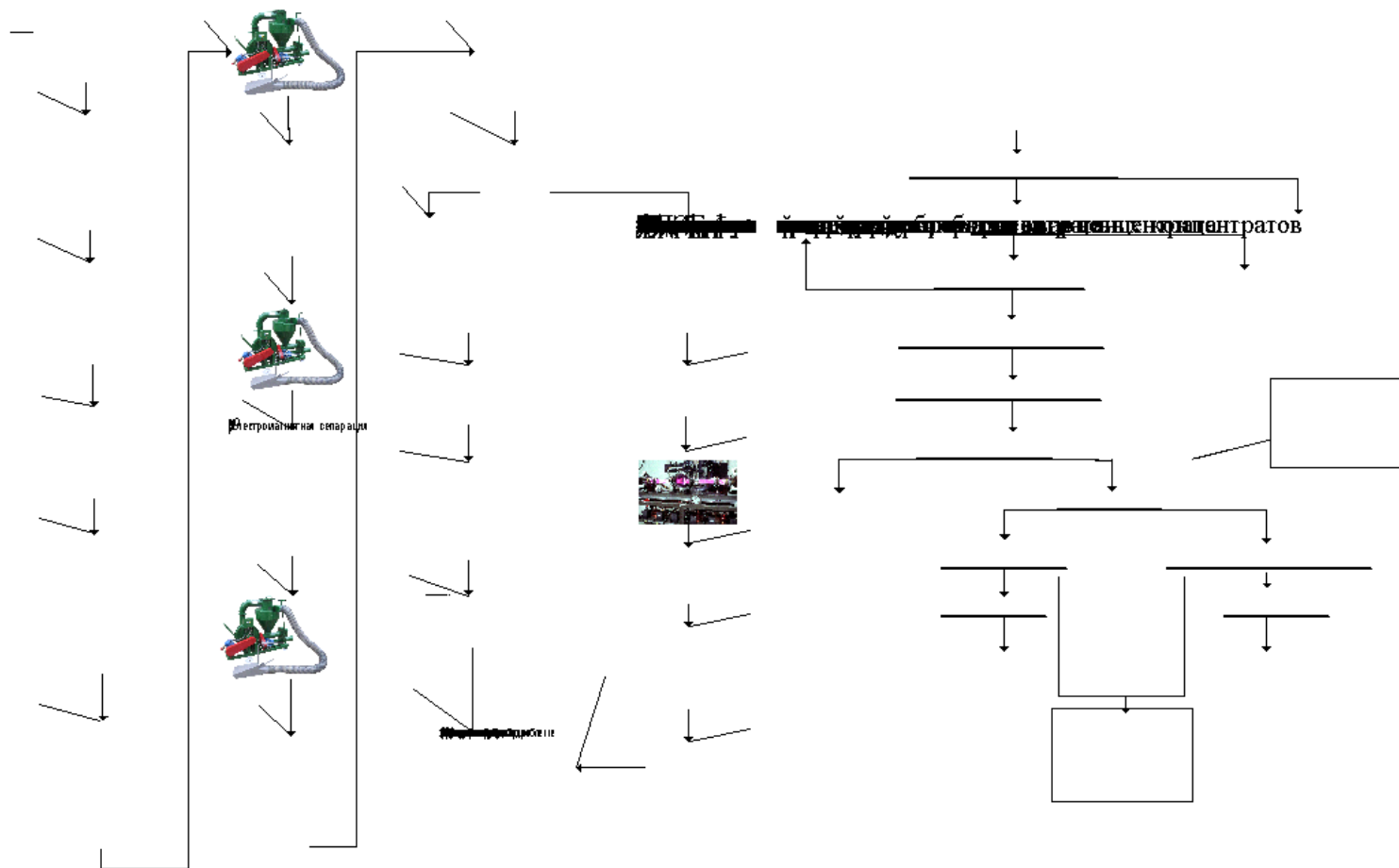
Условия формирования особо-чистых разностей: **исходная химическая чистота протолита, постседиментационные преобразования высококремнеземных пород при процессах литогенеза, регионального метаморфизма при наложении динамометаморфизма в связи с тектоническими событиями.**

Процессы преобразования пород происходили в несколько этапов:

1. Растворение кварцевых зерен под давлением с образованием структур гравитационной коррозии,
2. Перекристаллизация с увеличением в преимущественном направлении размеров существующих зерен,
3. Грануляция с образованием дислокаций-дефектов (нарушением кристаллической решетки зерен), диффузии вакансий, переползания и частичной аннигиляции дислокаций, выстраивания остающихся дислокаций в наиболее энергетически выгодные конфигурации, снятие внутренних напряжений исходных зерен образованием гранобластовой структуры,
4. Первичная рекристаллизация – рост новых неискаженных зерен за счет искаженных с уменьшением размеров других зерен,
5. Собирабельная рекристаллизация – неискаженные зерна растут за счет друг друга.

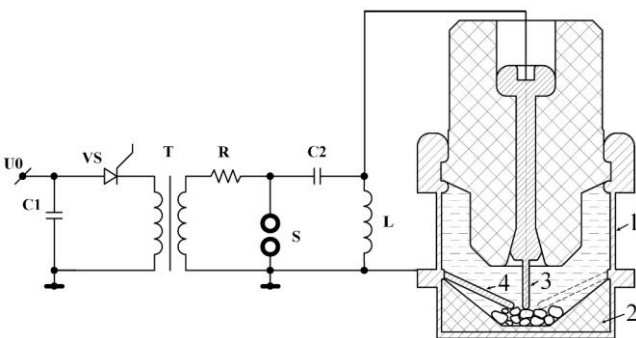
*Д.Ц. Аюржанаева, А.М. Федоров, А.М. Мазукабзов, А.И. Непомнящих, Э.А. Очирова, В.Ф.Посохов. Геология и геофизика, 2020, N 10, стр. 1316-1330

Кварцевые концентраты

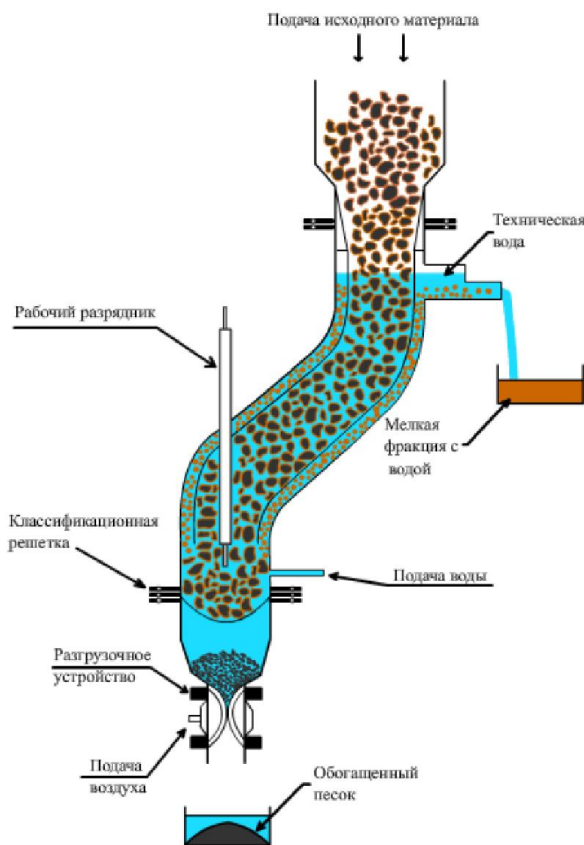


Кварцевые концентраты

Электроимпульсное



Электродинамическое измельчение.



Кварцевые концентраты

Дешламация и химическое обогащение

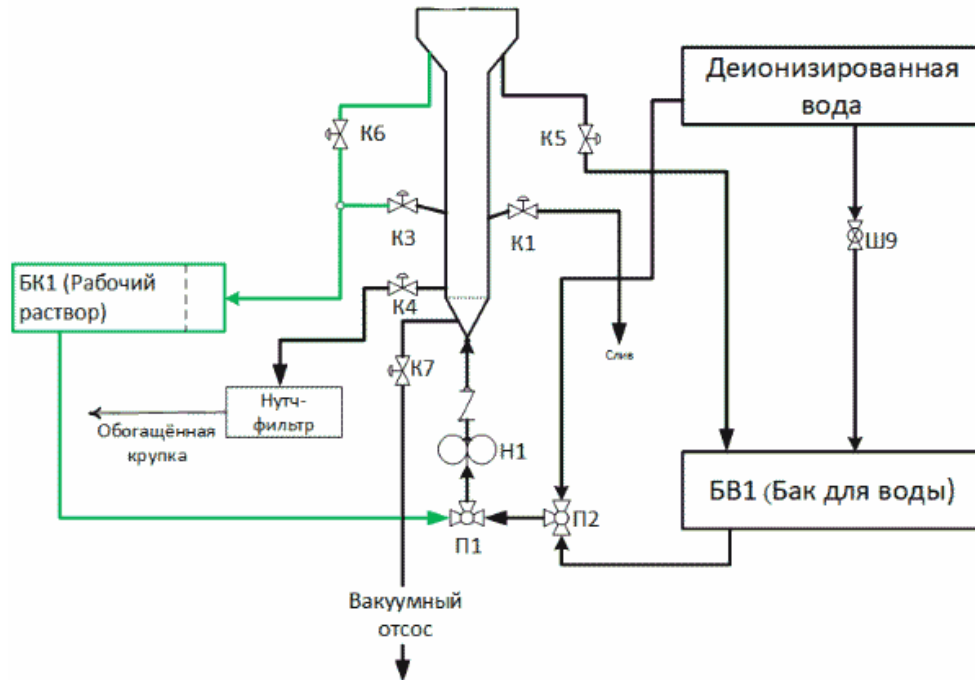


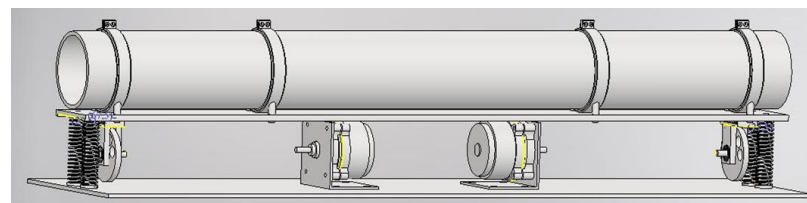
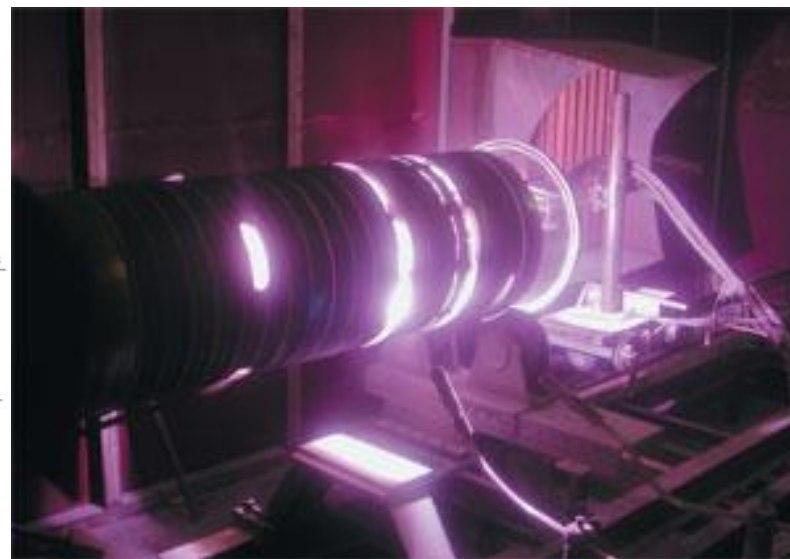
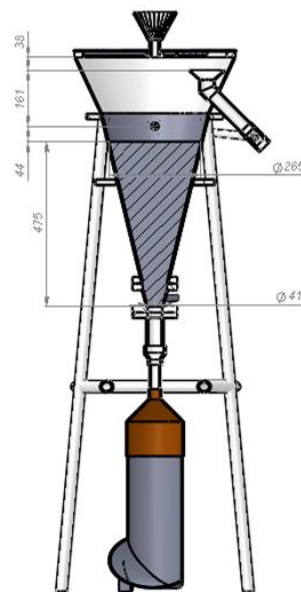
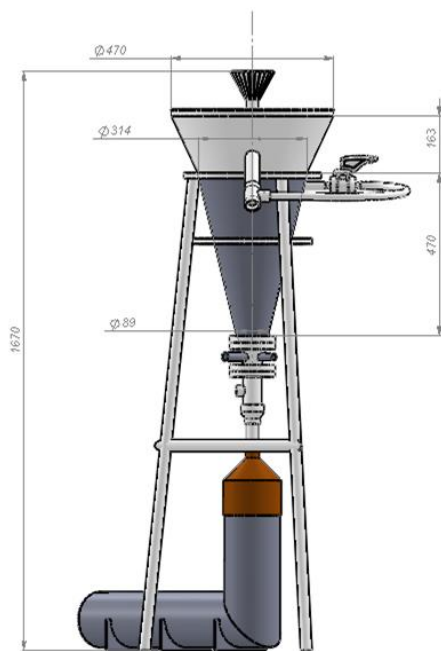
Схема установки дешламации и химического обогащения

Исследования эффективности процесса дешламации при получении кварцевых концентратов проведены на кварцитах **Уренгенурского блока**. Для сравнения использовались также **суперкварциты**. Объединение в одной схеме процессов дешламации и химического обогащения существенно повышает эффективность получения особо-чистых кварцевых концентратов.

*Жабоедов А.П., Непомнящих А.И., Елисеев И.А., Федоров А.М. Кварцевые концентраты на основе кварцитов Уренгенурского участка Восточного Саяна// Обогащение руд. 2023, № 4. стр. 20-25

Кварцевые концентраты

Химическое обогащение



Реактор для ХО. Смесь кислот HCl (20%): HF (20%) = 3:1 в течении 2-х часов при 70 °С

Установка финишного обогащения методами плазмо-химии или высокотемпературного хлорирования

Кварцевые концентраты

Таблица 1. Массовые доли примесей в кварцитах Ока-Урикского блока Восточного Саяна, ppm

Элемент	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10	B	P	Cr	Ni	Zn
Суперкварцит	6	27	1,7	0,8	1	0,17	0,02	3,5	6,3	0,13	47	0,1	0,2	0,04	0,04	0,04
Сливной	5	10	0,3	7,3	0,9	0,2	0,1	19,3	6,2	0,3	50	0,1	0,3	0,04	0,04	0,04

Таблица 2. Массовые доли примесей в кварцевых концентратах глубокого обогащения, ppm

Элемент	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10	B	P	Cr	Ni	Zn
Суперкварцит	0,6	3,9	0,6	0,7	0,2	0,03	0,005	2,5	0,5	0,1	9,6	0,1	0,1	0,005	0,005	0,02
Сливной	0,7	6	0,2	2,0	0,5	0,11	0,03	2,5	0,9	0,4	13,4	0,1	0,1	0,005	0,002	0,01

Таблица 3. Массовые доли примесей в кварцевых концентратах после плазменной обработки, ppm

Элемент	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
783 №1E	0,6	4,5	1,6	0,7	0,43	0,001	0,005	0,3	0,6	0,02	8,7
783 №2E	0,6	4	1,4	0,75	0,46	0,001	0,005	0,18	0,5	0,02	7,9
783 №2	0,60	4,50	0,92	0,7	0,44	0,001	0,002	0,3	0,8	0,027	8,2
783 №3	0,60	4,00	0,98	0,7	0,41	0,001	0,002	0,5	0,8	0,007	8,0

Таблица 3. Массовые доли примесей в кварцевых концентратах сверхглубокого обогащения, ppm

Элемент	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10	B	P	Cr	Ni	Zn
Суперкварцит	0,6	3,9	0,6	0,4	0,2	0,1	0,002	0,2	0,3	0,1	6,1	0,1	0,1	0,005	0,001	0,01
Сливной	0,7	5,3	0,2	2	0,5	0,11	0,05	0,2	0,4	0,4	9,5	0,1	0,1	0,005	0,002	0,01

Кварцевое стекло

Сохраняет ли расплав память кристаллической структуры?

*Массовые доли примесей в кварцевых концентратах, ppm

Аналит	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10	P	B	Ge
Исходный	6	27	1,7	0,8	1	0,17	0,02	3,5	6,3	0,13	46,6	0,2	0,2	1,8
После ХО	0,9	4,5	0,8	0,4	0,2	0,14	0,005	2,5	0,5	0,12	10,1	0,1	0,18	1,7

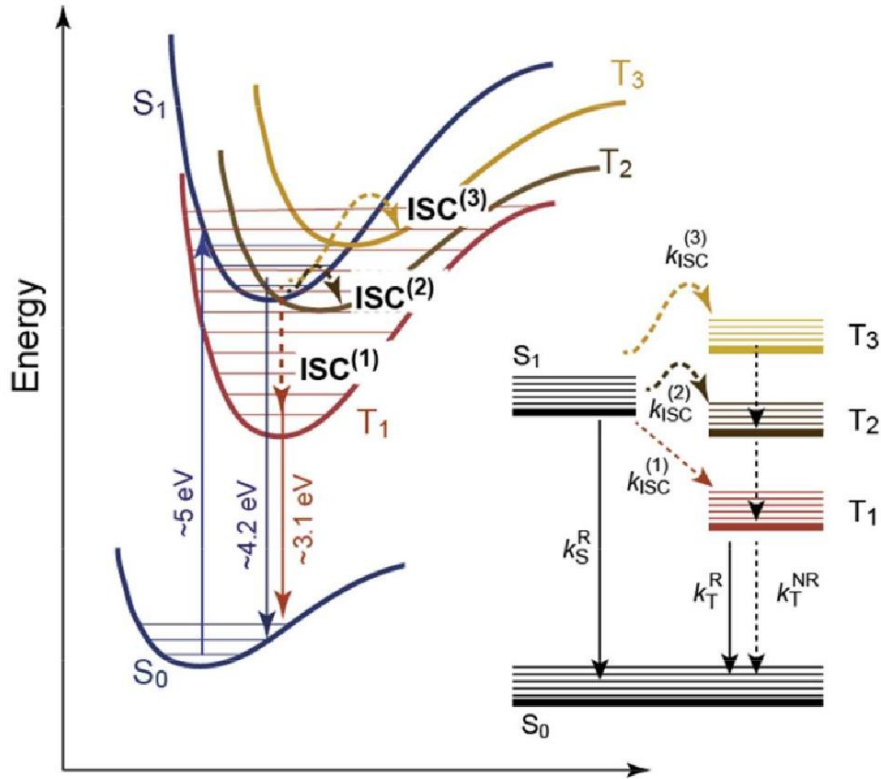
- **Первый тип** стекла изготовлен из химически обогащенного кварцевого концентрата на основе суперкварцита месторождения Бурал-Сардык, содержащего порядка 10 ppm примесей по результатам ICP MS анализа. По данным порошковой дифракции эта крупка состоит полностью из **альфа-кварца**.
- **Второй тип** стекла изготавливался из того же кварцевого концентрата, но прокаленного при температуре 1450°C в течение 24-48 часов. По данным порошковой дифракции в этом концентрате содержание **β-кристобалита составляет 80%**.
- Кроме того получены стекла с промежуточным содержанием кристобалита
- Исследованы спектры поглощения, люминесценции, возбуждения в стеклах, полученных методом вакуумно-компрессионной плавки (4атм.) в графитовых тиглях из кварцевого сырья (суперкварцит месторождения Бурал-Сардык Восточного Саяна) с различным содержанием фазы кристобалита до 80%

*Мысовский А.С., Паклин А. С. Моделирование расплавов SiO₂ и процессов образования стекол методом молекулярной динамики // Физика и химия стекла, 2023, том 49, 3, С.294-312

*Непомнящих А. И. и др. Оптическое кварцевое стекло на основе суперкварцитов Восточных Саян // Физика и химия стекла. 2017. Т.43. №3. С. 288-295

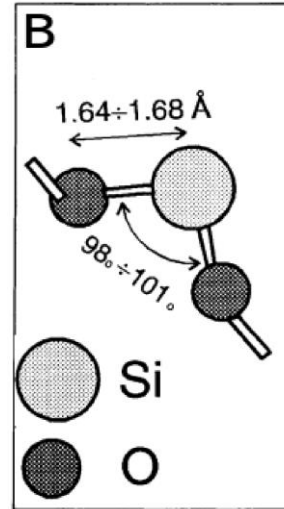
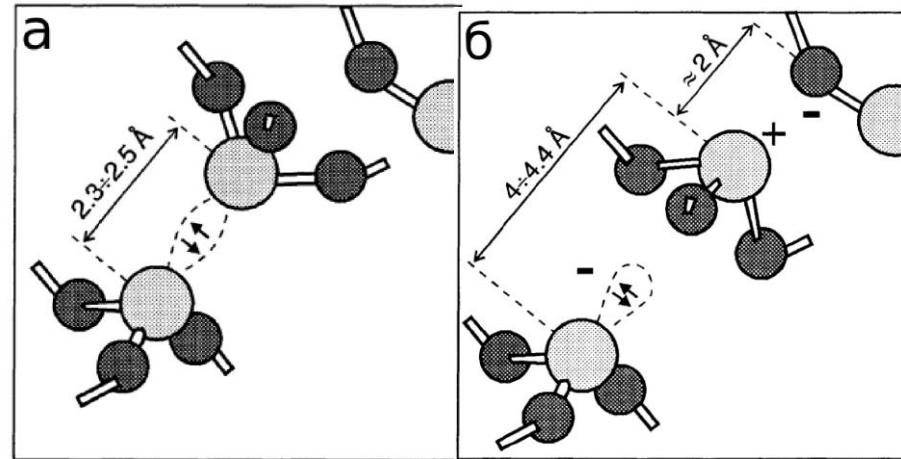
*Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю. и др. Температуры начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 314-319

Кварцевое стекло



Nuclear configuration in

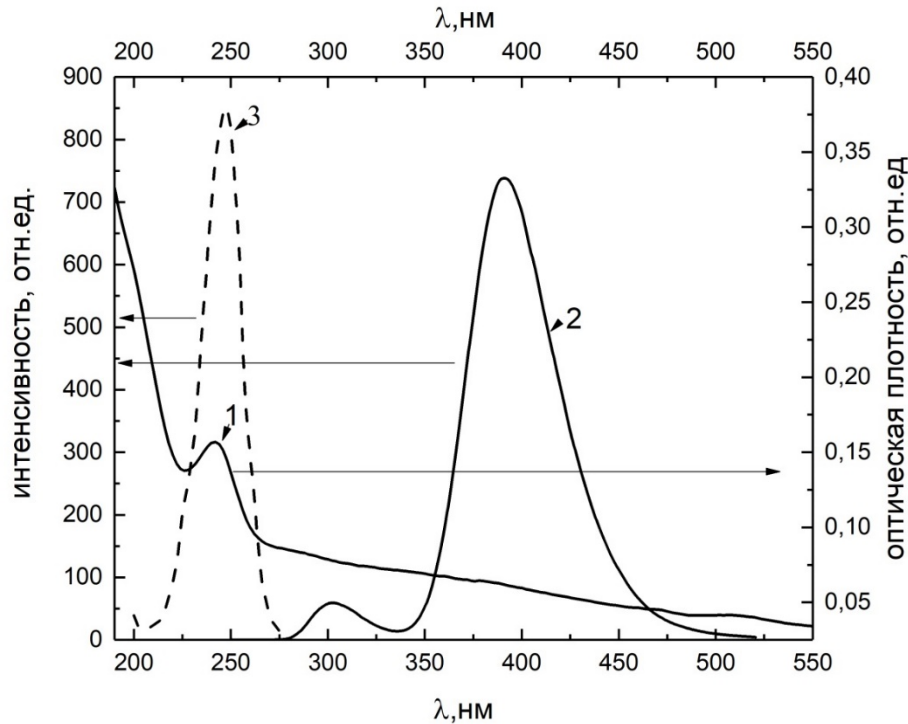
Схематическая диаграмма расположения поверхностей потенциальной энергии и упрощённая схема энергетических уровней Ge0DC(2) центров



Атомарные конфигурации кислород-дефицитных центров: а, б – SiODC(1), в - SiODC(2) - центры

*Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // Journal of NON-crystalline Solids. 1998. Vol. 239, no. 1-3. Pp. 1648.

Кварцевое стекло



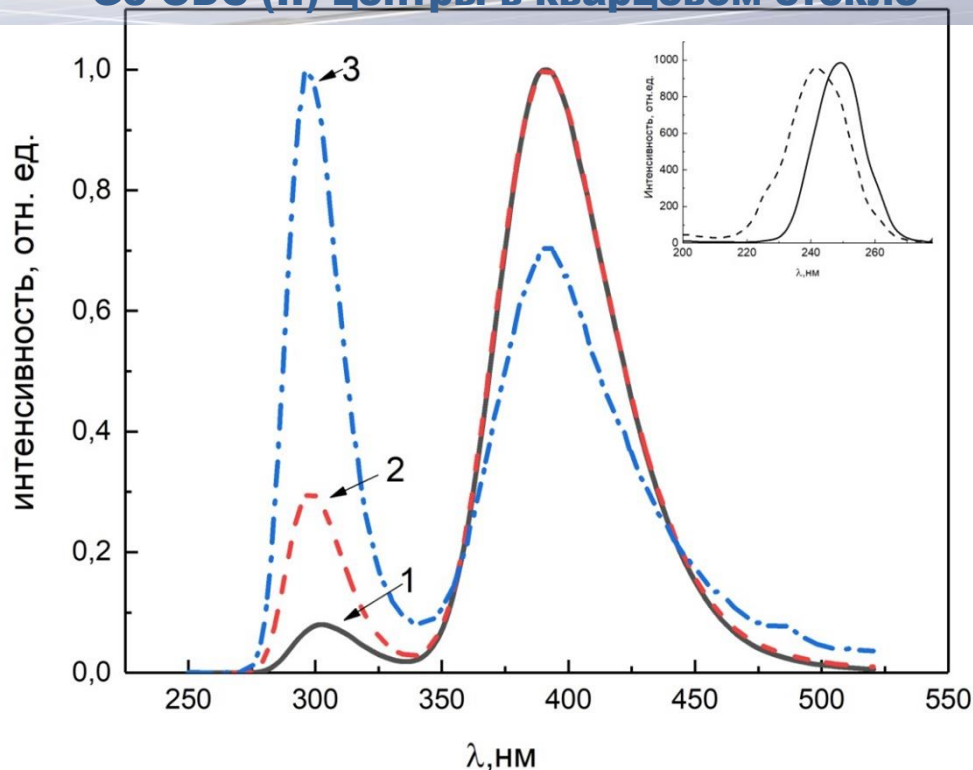
Спектры поглощения- 1, фотолюминесценции-2 ($\lambda_{\text{возб}}$ -240 нм) и возбуждения- 3 ($\lambda_{\text{свеч}}$ -302 нм) кварцевого стекла, измеренные при комнатной температуре

*Т. Ю. Гармышева, Р. Ю. Шендрик, А. С. Паклин, А. А. Шалаев, Е. В. Канева, А. И. Непомнящих. Люминесценция кислородно-дефицитных центров в кварцевых стеклах // Физика и химия стекла, 2022, том 48, № 3, с. 361–366.

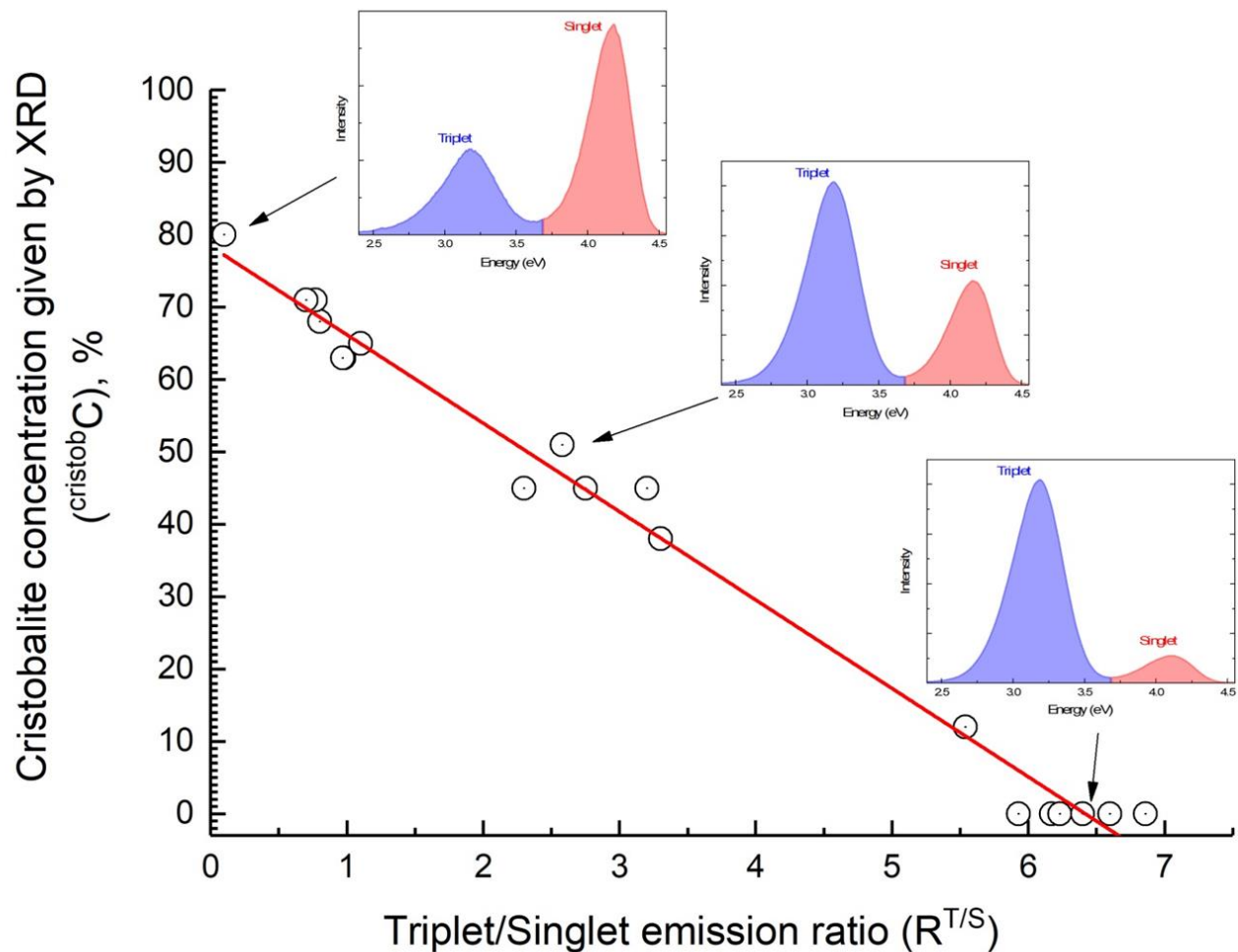
**Garmysheva, T.; Nepomnyashchikh, A. I.; Shalaev, A.; Kaneva, E.; Paklin, A.; Chernenko, K.; Kozlova, A. P.; Pankratov, V.; Shendrik, R. Luminescence of ODC(II) in quartz and cristobalite glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, 575, pp. 121199, 2022

Кварцевое стекло

Ge-ODC (II) центры в кварцевом стекле

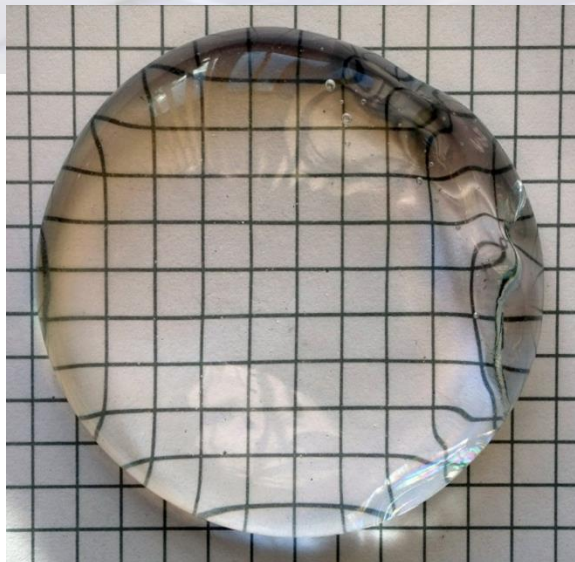


Спектр фотолюминесценции кварцевого стекла, измеренный при комнатной температуре. **1**-стекло получено из альфа-кварца ($\lambda_{\text{возб}}$ -240 нм), **2**- 30% кристобалита, 70%- альфа-кварца в исходном сырье ($\lambda_{\text{возб}}$ -240 нм), **3**-76% кристобалита, 24%- альфа-кварца в исходном сырье ($\lambda_{\text{возб}}$ -248 нм). На вставке-спектр возбуждения стекла полученного из α -кварца (сплошная линия), стекла, полученного из исходного сырья с высоким содержанием кристобалита (от 70 %) ($\lambda_{\text{свеч}}$ -302 нм)



С увеличением доли кристобалита в шихте интенсивность синглетной люминесценции увеличивается по сравнению с триплетной

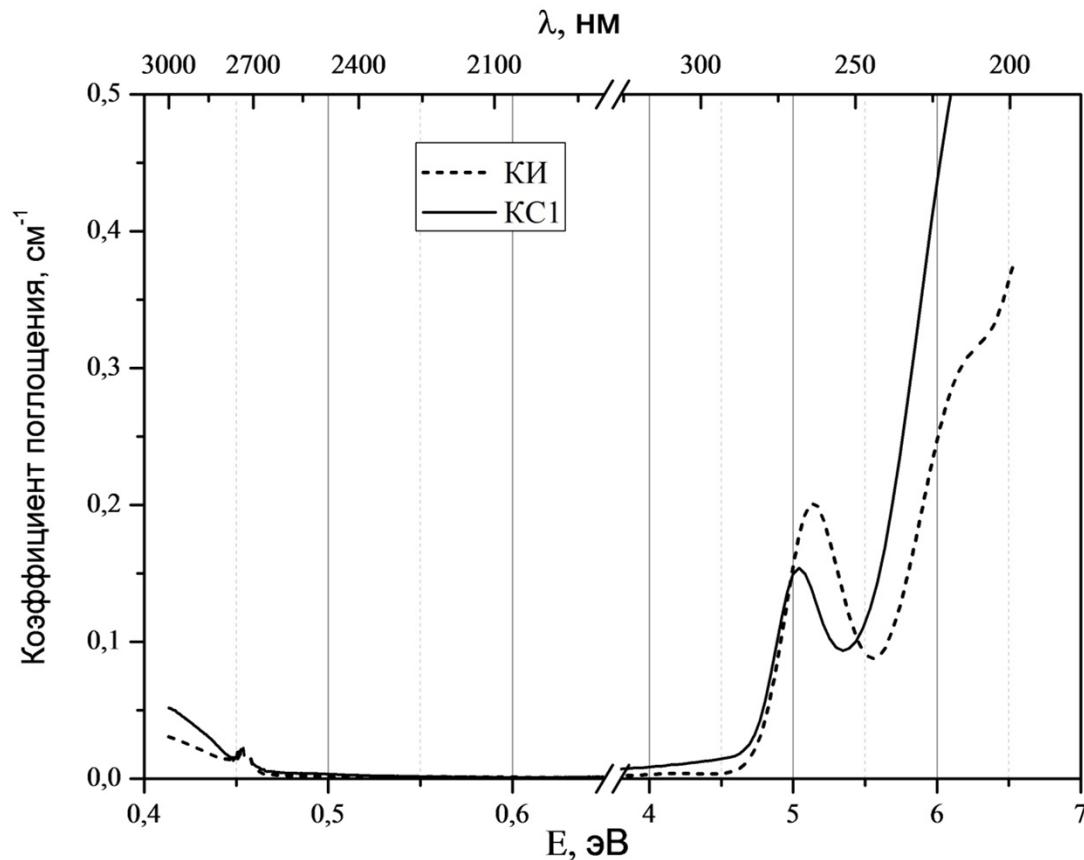
Кварцевое стекло



Кварцевые стекла получали на модернизированной установке для выращивания монокристаллов «ОКБ-8093» методом вакуумно-компрессионной плавки при максимальном давлении до 6 бар. Нагреватель резистивного типа, элементы теплового узла и тигель изготовлены из графита. Температурный контроль осуществлялся ВР-термопарой и электронным пирометром.

*А.И. Непомнящих и др. // Физика и химия стекла. 2017. Т.43. № 3. С. 288-295

Кварцевое стекло



Спектры поглощения стекла КИ и кварцевого стекла (СГ1), полученного вакуумно-компрессионным методом при 5 бар из суперкварцита

Кварцевое стекло

Протокол входного интерферометрического контроля детали КС-

Объект контроля:

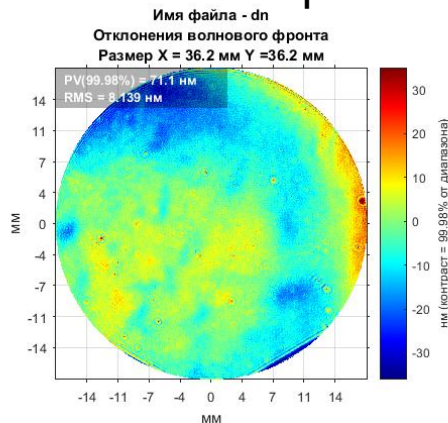
Деталь КС-№1 – материал золь-гель, материал производства ООО «Кварцевое стекло», стекло производства ИГХ СО РАН, обработка поверхностей – ИЛФИ. Габаритные размеры $\varnothing 40\text{мм}$, толщина 3 мм;

Средства контроля:

Широкоапертурный интерферометр фазового сдвига» - 97.19.000.

Точность измерений не хуже $0,001\lambda$

Эллипсометр». Точность измерений не хуже $\pm 10^{-3}$



Параметры неоднородности показателя преломления

Материал	Неоднородность показателя преломления, ppm	Максимальное отклонение показателя преломления $\Delta n \times 10^{-6}$
Золь-гель	11,8	5,9
HPFS C79-80 Corning SG	2	1

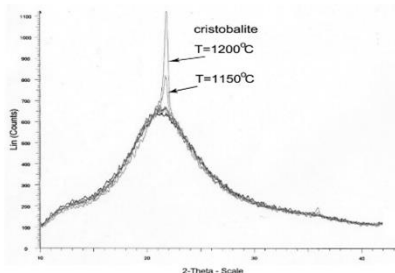
Отклонения волнового фронта, вызванные неоднородностью материала

Кристаллизация кварцевого стекла

Температура начала и кинетика кристаллизации является одной из важнейших характеристик кварцевого стекла, определяющей возможности его использования для изготовления термостойкой кварцевой керамики, работающей при высоких температурах и больших скоростях нагрева. Чем выше температура начала кристаллизации кварцевого стекла, тем выше термостойкость кварцевой керамики, полученной из него. Эти параметры необходимо учитывать при изготовлении, например, керамических радиопрозрачных оболочек антенных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов и кварцевых тиглей для выращивания кремния.

Исследование процессов кристаллизации кварцевых стекол важно также для выявления общих закономерностей фазовых переходов стекло–кристалл.

Кристаллизация кварцевого стекла



Рентгеновские дифрактограммы кварцевого стекла, полученного из крупки суперкварцита в процессе термических испытаний при 1150 и 1200°C.

ГОСТ 22290-76 «Стекло кварцевое прозрачное. Методы испытаний на устойчивость к кристаллизации».

Испытания на устойчивость к кристаллизации проводились согласно следующей схеме: кварцевые пластинки нагревались в муфельной печи на воздухе на кварцевой подложке до температуры 1000–1250°C со скоростью 180°C/час. При температурах от 1000 до 1250°C через каждые 50°C делалась выдержка 2 часа, после чего пластинки охлаждались со скоростью 300°C/час. В качестве методов контроля кристаллизации использовались визуальное наблюдение, фоторегистрация внешнего вида пластинок до и после испытаний и рентгенофазовый анализ. По результатам визуального наблюдения показано, что на поверхности стекол, изготовленных на основе кварцевых концентратов из суперкварцита и кристобалитизированного мелкозернистого кварцита при выдержке 2 часа при температуре 1250°C не наблюдается кристаллизации – поверхность пластинки остается прозрачной без видимого помутнения. Тем не менее, рентгенофазовый анализ показывает, что образование кристобалита начинается при температуре 1150°C и усиливается при 1200°C в стеклах, полученных из кварцевых концентратов суперкварцита и кристобалитизированного мелкозернистого кварцита*.

*Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю. и др. Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 314-319

Методика исследований

Мы приводим результаты исследования кварцевых стекол, полученных из суперкварцитов Ока-Урикского блока Восточно-Саянской кварценосной провинции и жилы 175 Кыштымского месторождения. Для плавки стекла использовались кварцевые концентраты ИГХ СО РАН марки QCG-3, из суперкварцитов Восточного Саяна и кварцевые стержни, изготовленные в ООО «НПФ Кварцевое стекло» из кварцевых концентратов марки RQ-2К ОАО «Кыштымский ГОК». Кроме того, для проведения экспериментов в **идентичных условиях** нами наплавлены стекла из кварцевых концентратов марки RQ-2К ОАО «Кыштымский ГОК». По химическому составу кварцевые концентраты и стекла, полученные из них практически не отличаются.

Таблица 7 — Массовые доли примесей в кварцевых стеклах, ppm

Проба	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ
Суперкварцит	0,5	7,5	1,3	3,4	0,6	0,012	0,006	1	1,7	0,13	16,08
Кыштым	0,4	5,3	4,8	1,1	0,2	0,017	0,013	0,6	0,5	0,27	13,25
Кыштым стержни	2,9	4,4	2,4	1,7	2,4	0,025	0,072	2,5	1	0,27	17,46

Стекла получены методом вакуумно-компрессионной плавки (4 атм.) в графитовых тигля.*

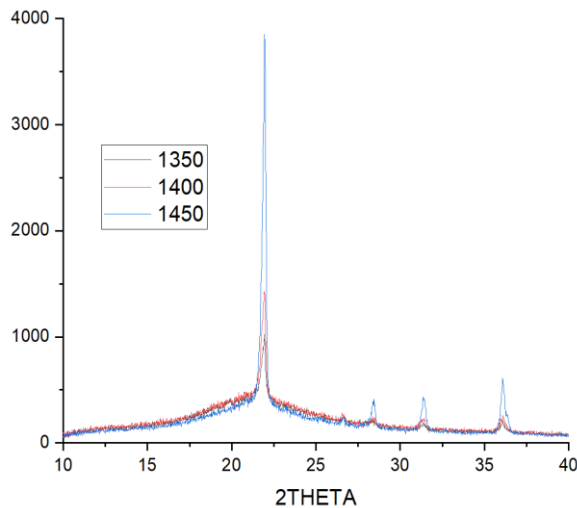
*А.И. Непомнящих и др. // Физика и химия стекла. 2017. Т.43. № 3. С. 288-295.

Методика исследований

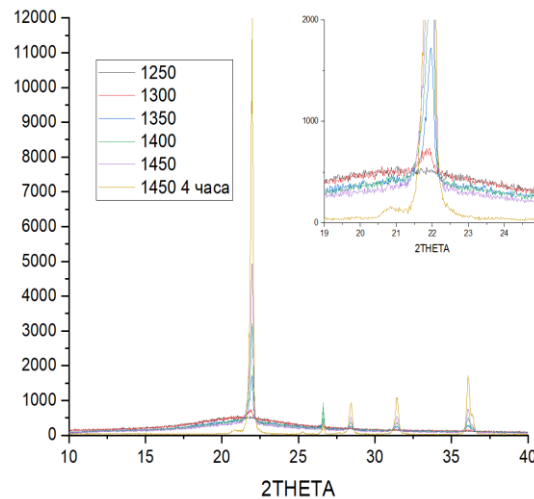
Материал для исследований готовился по следующей методике. Кварцевые стекла, измельчались в кварцевой ступке, с выделением фракций -100 мкм, +100-300 мкм, +300 мкм, после чего навески массой 2 гр., помещались в муфель и отжигались на воздухе при температуре от 1250°C до 1450°C. Нагрев проводился в кварцевых чашках, алундовых и платинородиевых тиглях. Выдержка при заданной температуре составляла 2 часа, после чего проводилось охлаждение со скоростью 300°C/ч. Динамика образования центров кристаллизации исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE.

Кривые дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) снимались на приборе синхронного-термического анализа STA 449 F1 Jupiter. Навеску измельченного образца помещали в специальный платиновый тигель. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель, прокаленный при 1200°C до постоянной массы. Нагрев и охлаждение проводили со скоростью 10°C/мин в диапазоне температур 30–1450°C в атмосфере аргона и в вакууме

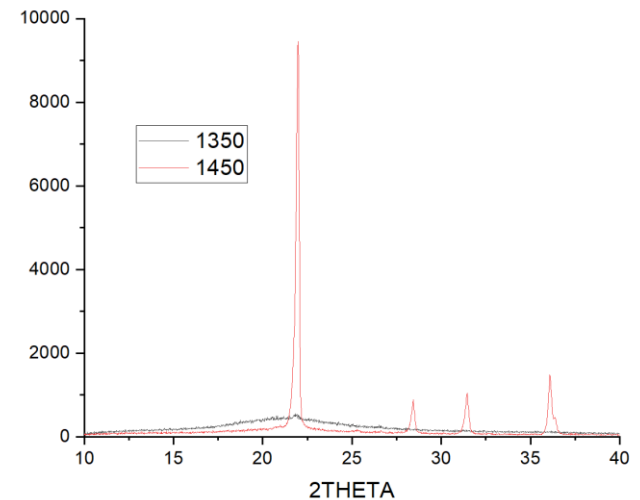
Кристаллизация кварцевого стекла



Рентгенограммы стекла из концентратов Кыштымского ГОКа

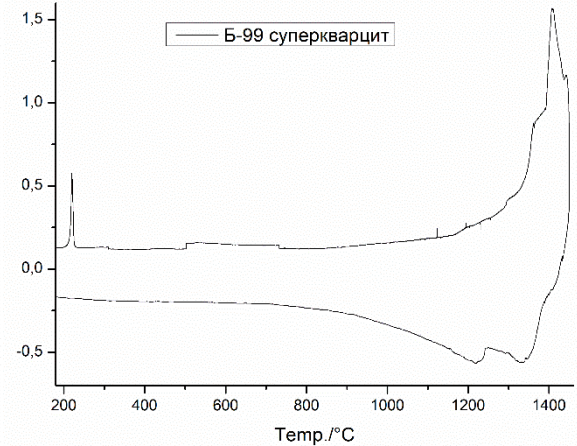
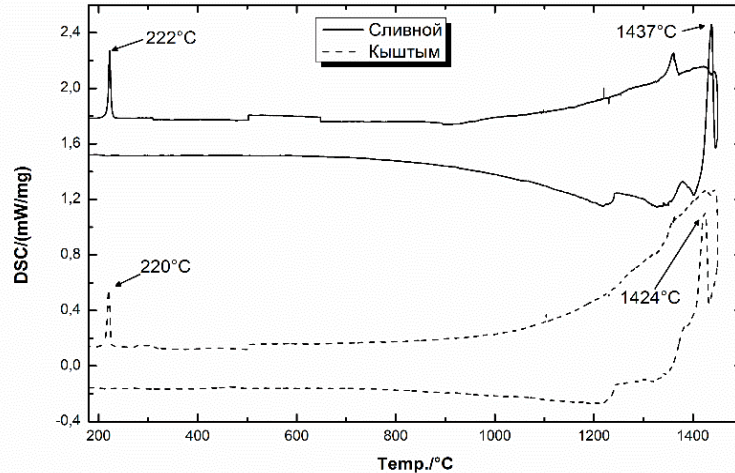
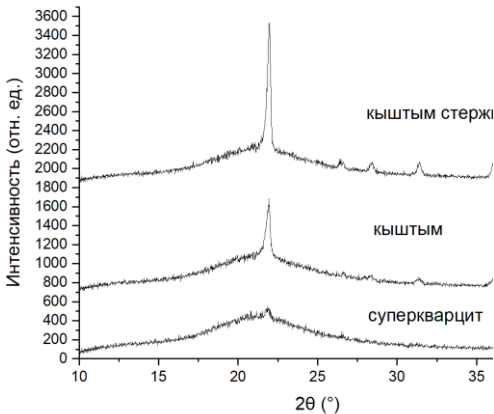


Рентгенограммы стекла из кварцевых стержней



Рентгенограммы стекла из концентратов суперкварцита

Кристаллизация кварцевого стекла

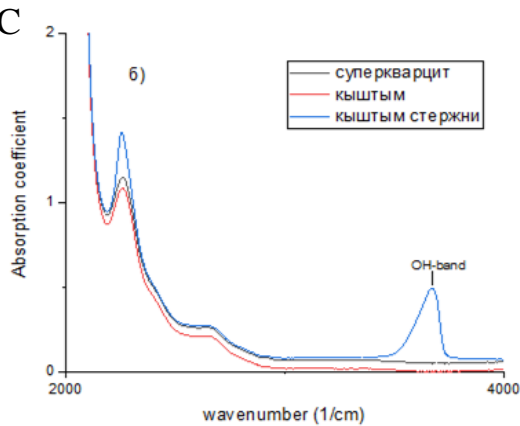


Рентгенограммы кристаллизации кварцевых стёкол в кристобалит при 1350

Кривая ДСК стеклок

Наибольшей устойчивостью к кристаллизации обладает стекло, полученное на основе высоко-чистых кварцитов Восточного Саяна по сравнению со стеклом, полученным на основе гранулированного кварца Кыштымского месторождения (Урал). Этот факт показывает существенное преимущество кварцитов Восточного Саяна по сравнению с гранулированным кварцем для получения термостойкой кварцевой керамики.

Наибольшая кристаллизационная активность характерна для стержней кварцевого стекла, полученного в ООО "НПФ "Кварцевое стекло".



Спектры поглощения кварцевых стёкол в инфракрасной области



Заключение

1. Гарганский кварценосный район Восточного Саяна представляет собой новую перспективную базу для кварцевой промышленности. Нами выделены основные продуктивные разновидности ОЧК.
2. Температура начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла зависит не только от чистоты кварцевых концентратов, из которых наплавлено кварцевое стекло, а также определяется генезисом исходного кварца.
3. Стекла, полученные на основе кварцитов месторождения Восточного Саяна, обладают более высокой устойчивостью к кристаллизации, чем стекла из гранулированного кварца Кыштымского месторождения (Урал), что говорит об определенном преимуществе кварцитов при производстве термостойкой кварцевой керамики.

Заключение

Основные конкурентные преимущества кварцитов Восточного Саяна

1. Высокая степень чистоты исходного кварцевого материала.
2. Высокая степень однородности химического состава кварцевого материала в блоках
3. Высокая устойчивость к кристаллизации кварцевого стекла, полученного на основе кварцитов Восточного Саяна, что определяет высокую термостойкость кварцевой керамики и кварцевого стекла
4. Большие запасы природного кварцевого сырья
5. Открытая добыча

Спасибо за внимание

