

High conversions of methane and a considerable increase in the yields of all products during the radiolysis of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CH}_4\text{—O}_2$  mixtures in the presence of silica gel fillings have been observed.

The presence of glass fillings had no considerable influence upon the yields of products during the radiolysis of methane. This was observed only during the irradiation of  $\text{CH}_4\text{—O}_2$  mixtures.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. К. Аглинца, Дозиметрия ионизирующих излучений, Гостехиздат, М., 1957.
2. F. Yang, P. J. Manno, J. Am. Chem. Soc., 81, 3507 (1959).
3. J. A. Hear, R. W. Hummel, AERE, R4871 (1964).
4. А. А. Манташян, М. А. Бейбутиян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 120 (1972).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 5, 286—291 (1983 г.)*

УДК 553.62+001.5

### ПЕРЕРАБОТКА КВАРЦИТОВ

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КВАРЦИТОВ УРЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ Арм.ССР

Э. Б. ОГАНЕСЯН, С. С. КАРАХАНЯН, А. А. ВАРУЖАНЫН,  
Ж. В. ГАБРИЕЛЯН и Ш. А. КАНКАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 VI 1980

Изучены макро- и микроструктуры кварцитов Урцского месторождения Арм.ССР. Показано, что основная часть примесей в кварцитах (4—2%) находится в виде включений в цементирующей связке между кристаллами кварца и агрегированными образованиями.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 10.

В последние годы в связи с истощением запасов природного кварца особое внимание уделяется вопросам изыскания новых сырьевых источников для получения чистой синтетической двуокиси кремния из природных высококремнеземистых материалов. Интерес к подобной синтетической двуокиси кремния с каждым годом растет, и материалы на ее основе приобретают все большее значение для ряда отраслей народного хозяйства.

Комплексная переработка алюмосиликатных пород, отходов горно-рудной промышленности, очистка диатомитов и других высококремнеземистых силикатных материалов дают возможность получать достаточно чистую двуокись кремния [1—4]. Кроме того, такие высококремнеземистые материалы, как впервые было показано в [5] на примере кварцитов Джермукского месторождения, могут быть с успехом использованы в качестве сырья для варки бутылочного стекла.

Для определения наиболее оптимальных условий переработки кварцитов Урцского месторождения, содержание  $\text{SiO}_2$  в которых дости-

гает 95—97%, в настоящей работе проводилось исследование их структуры и определение некоторых физико-химических параметров.

В таблице приведены данные химического анализа ряда образцов этого месторождения (размельчение образцов до порошкообразного состояния проводилось в агатовой ступке).

Таблица

Химический состав средневзвешенной пробы кварцитов  
Урского месторождения (в пересчете на сухое вещество, %)

№ образца	Химический состав						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1	97,14	0,38	0,12	0,49	1,1	0,43	0,14
2	95,19	2,27	1,27	0,52	сл.	0,04	0,05
3	98,75	0,82	0,15	0,37	сл.	0,02	0,05
4	94,52	1,70	1,20	0,93	0,4	0,32	0,17
5	97,85	1,25	0,61	0,62	сл.	0,03	0,07
6	97,12	1,01	0,85	0,65	сл.	0,04	0,08

В среднем во всех образцах кварцитов основной примесью являются Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO. Окись магния в значительных количествах содержится в тех образцах, где отмечается большее содержание K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O (обр. 1 и 4).

По данным спектрального анализа, в кварците (усредненная проба обр. 1—6, %), помимо вышеуказанных элементов, имеются: Cr > 0,001, Ni > 0,001, Cu > 0,001, Ti > 0,01, Pb > 0,03, Zn > 0,005, Sn > 0,01, Zr > 0,001, Sr > 0,01, V > 0,001, Ba до 0,001.

Для дальнейшего исследования был взят обр. 6, по своему химическому составу отвечающий средней пробе кварцитов представленных в таблице.

Исследование проводилось методами электронной микроскопии [6], кристаллооптики и рентгенофазового анализа. Величина удельной поверхности кварцитов рассчитывалась по БЭТ, из изотерм адсорбции криптона [7], микротвердость определялась по методике [8] на микротвердомере ПМТ-3 (алмазная пирамида с углом при вершине 136°).

Исследуемая проба имеет сероватый цвет с точечными включениями, окрашенными в буровато-красные тона, и относится к ожелезненной разновидности кварцитов. Порода имеет в основном гранобластовую структуру, в которой главным породообразующим минералом является кварц. Размер зерен кварца в шлифе варьирует от 0,1 до 2 мм. Зерна кварца имеют несколько удлиненную или неправильную форму, в ряде случаев соприкасаются по прямым линиям, образуя мозаичную структуру. В большинстве своем зерна кварца окаймлены гидроокисью железа. Особенно много гидроокиси железа наблюдается по линиям разломов, трещин и на внешней поверхности верхних слоев породы. В целом же, в кварците преобладают крупнозернистые разности кварца с сравнительно невысоким содержанием цементирующей связки.

В минералогический состав породы входят, помимо кварца (~95%), полевые шпаты (в основном альбит), мелкочешуйчатые агрегаты серицита, укороченные призматические кристаллы турмалина, мушкетит (в виде сильно деформированных пластинок и чешуек) и аморфный коллоидальный кремнезем. Эти минералы связывают отдельные зерна кварца, выполняя роль цементирующей связки. Раздельное определение отмеченных минералов методом рентгенофазового анализа при одновременном их присутствии в кварците очень затруднено, т. к. они дают много общих линий.

В тяжелых фракциях, выделенных седиментацией тонкоизмельченного порошка кварцита в бромформе (измельчение в агатовой ступке), встречаются окатанные зерна циркона, рутила и биотита, иголки сростков кристаллов апатита, единичные зерна пирита, халькопирита, сидерита и магнетита. В сумме содержание этих примесных минералов в выделенной фракции не превышает ~0,5%.

На рис. 1 представлены дифрактограммы кварцитов, на которых отмечаются характерные для кварца пики [9].

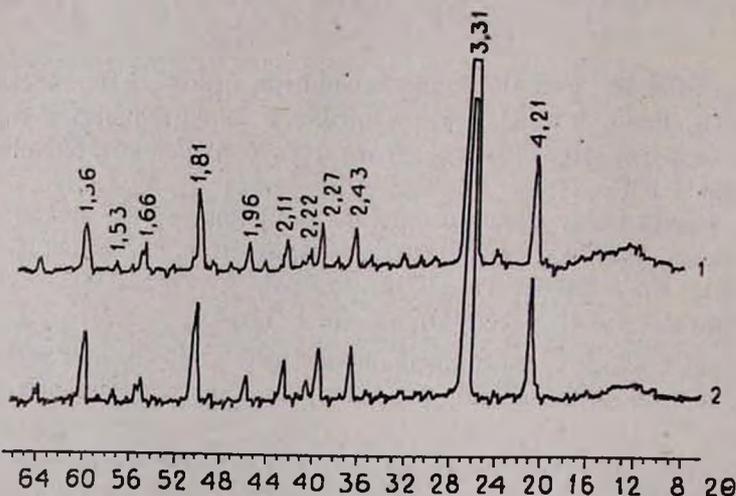


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм кварцитов Урзского месторождения Арм.ССР: 1 — обр. 2, 2 — обр. 6.

Объемный вес кварцита ~2,6 г/см<sup>3</sup> при пористости породы не более 0,5% (определялась по влагоемкости образца кварцита, предварительно высушенного до постоянного веса при 150°). Удельный вес кварцита 2,76 г/см<sup>3</sup>. Неколько повышенный удельный вес, по сравнению с чистым кварцем (2,65), что вообще характерно для ожелезненных кварцитов (кварцитовые песчаники, обломочно-кварцевые породы, цемент-кварциты—2,66÷2,74 г/см<sup>3</sup>), можно объяснить чрезвычайно малой пористостью образца, а также присутствием в породе тяжелых минералов, в частности, сидерита, биотита и магнетита [10].

Прочность кварцитов Урзского месторождения очень высокая, и порода с трудом подвергается дроблению и измельчению. Микротвердость, измеренная на различных участках шлифа, колеблется в пределах 1230—1850 кг/мм<sup>2</sup> (микротвердость измеряли в 10 точках с последующим опре-

делением среднеарифметического значения, которое и принималось за показатель твердости породы  $H_{\text{ср}} = 1540 \text{ кг/мм}^2$ , что по шкале Хрущева соответствует 7—8; для чистого кварца она составляет 1023—1236 [8]). При этом отмечается определенная анизотропия твердости II рода. Такую высокую твердость породы можно объяснить, исходя из данных кристаллооптики, малым содержанием кремнеземистого цемента и чрезвычайно низкой пористостью кварцитов.

Более детальное и наглядное представление о структуре кварцитов—состоянии и дисперсности распределения примесей в породе, можно получить из электронно-микроскопических снимков, представленных на рис. 2 (отделение самооттененной Pt угольной реплики с поверхности исследуемых образцов проводилось плавиковой кислотой—выдержка препарата в кислоте в течение 5—10 мин). Поскольку все отмеченные выше минералы в противоположность кварцу и коллоидному кремнезему не растворяются или трудно растворяются в плавиковой кислоте, то они при просмотре в электронном микроскопе представляются в виде темных, непрозрачных для электронного пучка образований.

Как видно из рис. 2а, в действительности зерна кварца имеют более мелкодисперсную и поликристаллическую структуру, чем это следовало из кристаллооптических данных. Зерна кварца состоят из агрегированных образований размером 0,1—0,3 мкм, связанных между собой плотной бесструктурной массой (пример подобной связки отмечен стрелкой), имеющей глобулярное строение скелета (рис. 2б—большее электронно-микроскопическое увеличение). Это, по-видимому, коллоидный кремнезем и не растворимые в плавиковой кислоте аморфные силикаты (темные глобулы в связках). В цементной массе наблюдается и тонкозернистый кварц—очевидно, результат процесса метаморфизации, который образует кварцевый цемент породы (рис. 2в.). В целом упаковка кристаллов и поликристаллических агрегатов и их внутри- и межобъемная цементация чрезвычайно плотные. Поры и следы газовых или жидких включений в структуре кварцита практически не наблюдаются.

Микропримеси в кварцитах в основном представлены в виде локальных включений размером 0,05—0,2 мкм (темные участки на микрофотографиях), рассредоточенных в общей массе образца на расстоянии до 0,5 мкм (рис. 2а), в виде более тонкодисперсных включений (рис. 2б) и отдельных кристаллов правильной гексагональной опранки (рис. 2а). Примеси наблюдаются и по контурам зерен кварца (рис. 2г), а также на поверхности граней единичных кристаллов (рис. 2д)—в виде частой «щетки» кристаллов кубической формы размером 50—100 Å (рис. 2е—тот же кристалл при большем увеличении). Непосредственное включение примесей в состав кристаллов кварца встречается крайне редко. Пример такого включения представлен на рис. 2 ж (точечные дефектные включения).

Метод электронной микрокопии не дает возможности для диагностики наблюдаемых включений. Однако он показывает, что дисперсность распределения микропримесей в кварцитах значительно больше, чем это показывает кристаллооптика. Для удаления таких тонкодисперсных включений, находящихся в кварците, в основном на поверхности кри-

сталлов и в цементирующей связке, необходимо обеспечить доступ того или иного реагента к этим примесям, что требует проведения чрезвычайно тонкого помола (порядка 0,5–0,1 мкм и меньше). Учитывая высокую плотность и твердость породы, обеспечить такую степень измельчения



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки самооттененных угольных реплик кварцитов Урцского месторождения Арм.ССР (обр. б; рис. 2а — общий план, рис. 2б-ж — фрагменты).

кварцитов практически невозможно. При самом тщательном и тонком помоле небольших количеств кварцитов удалось получить фракции порошка с зернением  $\sim 0,1$  мкм, чему соответствовала поверхность  $1,4 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,5\text{--}0,3$  мкм с  $S=0,8 \text{ м}^2/\text{г}$  (в исходном состоянии  $S=0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ , т. е. возможная поверхность контакта, определяющая степень очистки, в пределе увеличивается лишь в 7 раз). По этой причине применение только кислотной обработки для очистки породы от примесей и получения чистого  $\text{SiO}_2$ , по-видимому, недостаточно.

## ԿՎԱՐՑԻՏՆԵՐԻ ՎԵՐԱՄՇՇԱԿՈՒՄԸ

ՀՍՍՀ-ի ՈՒՐՑԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԿՎԱՐՑԻՏՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Բ. ՂՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱԿԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՎԱՐՈՒԺԱՆՅԱՆ,  
Ժ. Վ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ Լ Շ. Ա. ՔԱՆՔԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ՀՍՍՀ Ուրցի հանքավայրի կվարցիտների մակրո- և միկրոկառուցվածքները: Ցույց է տրված, որ կվարցիտներում եղած խառնուրդների հիմնական մասը (4—2%) գտնվում է բյուրեղների մակերեսին, ներառումների ու ցեմենտող հանգույցների և կվարցի բյուրեղների հատիկային զանգվածների միջև:

## TREATMENT OF QUARTZITES

### STUDY OF QUARTZITE STRUCTURE OF URTS DEPOSITS OF THE ARMENIAN SSR

E. B. OGANESSIAN, S. S. KARAKHANIAN, A. A. VARUZHANIAN,  
Zh. V. GABRIELIAN and Sh. A. KANKANIAN

The macro and microstructure of quartzites of Urtz deposits of the Arm.SSR has been studied. It has been shown that the main portion of the impurities in quartzites is found on the crystal surface in between cementing bonds and the particle mass of quartz crystals.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авт. свид. № 42427 (1948), Бюлл. изобр. № 8 (1948).
2. И. М. Киселев, ВИНТИ, деп. № 1189—75.
3. С. J. Mehta, T. D. Tleman, Franc. Soc. Minig. Eng. A. C. M., 1976, v. p. 206, 101.
4. О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский, Кварцевое стекло, Изд. лит. по строительству, М., 1965, стр. 13.
5. М. Г. Манвелян, К. А. Костянян, Е. А. Ерэнкян, Промышленность Армении, № 10, 52 (1962).
6. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, Қ. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 377 (1973).
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд. МГУ, 1973, стр. 198.
8. С. И. Лебедева, Определение микротвердости минералов, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 25.
9. В. И. Михеев, Рентгенометрический определить минералов, Госгеологтехиздат, М., 1957, карт. 256.
10. Б. В. Залесский, И. П. Тимченко, Физико-механические свойства некоторых типов массивных существенно кварцевых пород, в сб. «Исследование физико-механических свойств горных пород», Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 33.