

УДК 622.7 + 548.3

*В.А. Исаев, М.Л. Харахан*

**О РОЛИ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ  
В ПРОЦЕССЕ КРИСТОБАЛИТИЗАЦИИ  
ПРИРОДНОГО КВАРЦА**

Введение

Современные технологии производства кварцевого стекла из природного кварца неминуемо связаны с процессами его полиморфных превращений при тепловой обработке и, в частности, с процессом кристобалитизации кварца.

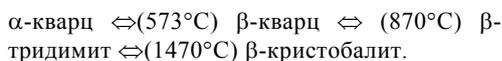
Несмотря на значительное число работ, посвященных изучению процесса кристобалитизации кварца [Синельников Н.Н., 1955-1959; Sosman R.B., 1965; Реброва К.П. и Щеколдин А.А., 1973-1975; Хотимченко В.С., 1983 и др.], закономерности этого процесса исследованы далеко не в полной мере. В особенности это касается разновидностей стекловидного, молочно-белого и гранулированного кварца, которые в последнее время, благодаря своей высокой химической чистоте, перешли в разряд наиболее перспективного сырья для производства сверхчистых концентратов. Особенностью указанных типов природного кварца является их относительно высокая насыщенность газово-жидкими включениями (ГЖВ), размеры которых варьируются от  $10^{-1}$  до  $10^2$  мкм. Степень кристобалитизации таких типов кварца зависит от множества факторов и не в последнюю очередь собственно от количества и состава самих ГЖВ.

Ранее нами установлено, что полная очистка кварца от ГЖВ возможна в том случае, если при термообработке он целиком переведён в кристобалит [1, 2]. Можно думать, что в этом процессе размер и концентрация ГЖВ играют решающую роль. *Задачей* данной работы является экспериментальное изучение процесса кристобалитизации молочно-белых разновидностей кварца (МБК) и установление роли ГЖВ в процессе структурных превращений природного кварца в кристобалит, что позволит уточнить поро-

вый механизм этого процесса и, в свою очередь, может сыграть важную роль как при оптимизации технологических процессов, связанных с глубокой очисткой кремнезема, так и непосредственно в производстве кварцевого стекла.

В статье представлены результаты проведенных исследований по кристобалитизации молочно-белых природных кварцев в процессе термообработки. Предложена модель молочно-белого кварца, в рамках которой показано, что в процессе кристобалитизации МБК именно ГЖВ играют решающую роль.

1. Хорошо известно, что при оптимальных режимах нагрева и достаточном количестве примесей-минерализаторов термические структурные превращения зёрен кварца протекают по следующей схеме:



Основными минерализаторами являются соли щелочных металлов Li, K и Na, атомы которых играют роль центров *зародышей новой фазы – кристобалита*. При этом концентрация примесей играет решающую роль: кристобалитизация протекает в независимости от зернистости образцов, когда концентрация минерализаторов находится в диапазоне 0,05 % ÷ 6 % и превращение кварца в кристобалит не имеет места при уменьшении концентрации минерализаторов до порогового значения 0,01 % [3, 4].

Нет оснований считать, что при термообработке МБК последовательность термических структурных превращений нарушается, однако кристобалитизация МБК фактически не зависит от концентрации примесей-минерализаторов. Безусловно, что их присутствие способствует процессу полиморфных превращений кварца в тридимит и кри-

кristобалит, однако их отсутствие или недостаток полностью компенсируют ГЖВ, которые и выполняют функцию модифицирующих примесей и определяют структуру и свойства образующегося кристобалита [5]. Это косвенно подтверждается экспериментальными исследованиями, которые показали повышение выхода кристобалита с увеличением размера зерен МБК, подвергаемых термообработке [2].

Ранее уже отмечалось, что газово-жидкие включения могут выполнять функцию минерализаторов [6], а фаза кристобалита зарождается и последовательно развивается в зонах повышенной концентрации ГЖВ – в залеченных трещинах. Авторы этих исследований объясняют резкое увеличение скорости процесса кристобалитизации кварца, пораженного ГЖВ, наличием *раскрытых полостей ГЖВ с остатками солевых налетов, углекислоты и паров воды* [7].

С нашей точки зрения, тот факт, что зародыши новой фазы для крупных зерен (2-3мм) располагаются по трещинам, образующимся при термической обработке (причем фронт фазы кристобалита точно копирует форму кварцевого зерна) (Синельников), является исключительно важным свидетельством другого механизма протекания кристобалитизации. Мы полагаем, что ГЖВ, берущие на себя функцию минерализаторов, могут контролировать протекание процесса кристобалитизации, создавая вокруг себя области, насыщенные центрами зародышей новой фазы: флюиды, находящиеся в ГЖВ, при термообработке с ростом температуры создают растягивающие напряжения в объеме кварца, которые при некоторой температуре, характерной для состава флюида и размера ГЖВ, превышают предел прочности зерна кварца на растяжение; если температура продолжает расти, то вокруг объема каждого ГЖВ образуется область, заполненная веществом кварца, иссеченным густой сетью микротрещин с наличием различного вида пор, включая транспортные, в результате чего эта область вокруг ГЖВ обладает сильно ослабленной механической прочностью и избыточной поверхностной энергией. Тем самым эта область предоставляет все условия для развития зародышей новой фазы – кристобалита. С ростом температуры радиус этой “зародышевой” области будет расти. Если концентрация и размер ГЖВ будут превышать не-

которые пороговые значения для данного типа ГЖВ, то за счёт наложения растягивающих полей соседних ГЖВ весь объем зерна будет заполнен новой фазой - кристобалитом.

2. Отметим, прежде всего, что на особую роль ГЖВ в процессе кристобалитизации МБК указывают и результаты наших собственных экспериментальных исследований, объектом которых являлись образцы кварца молочно-белых разновидностей месторождений "Гора Хрустальная", "Додо", "Актас", "Желанное", а также гранулированный кварц месторождения "Кыштымское". Наиболее высокий выход кристобалита из МБК ( $\geq 95\%$ ) был получен для кварца месторождений "Додо", "Актас" и "Желанное", для каждого из которых суммарное содержание элементных примесей составляло не более чем  $(1\div 2)\cdot 10^{-2}\%$ . Следовательно, в соответствии с [3,4], элементные примеси в нашем случае не являются определяющим фактором для цепочки превращений  $\beta$ -кварца в тридимит и кристобалит. В противном случае образцы кварца перечисленных месторождений вообще не должны были бы кристобалитизироваться или содержание кристобалита в них составляло бы единицы процентов.

Невозможно объяснить результаты экспериментов и влиянием ионного состава собственно ГЖВ: во-первых, содержание ионов щелочных элементов, входящих в состав ГЖВ, находится на уровне  $(1\div 5)\cdot 10^{-3}\%$ , что явно недостаточно для эффективного участия в процессе структурных преобразований кварца; во-вторых, массового вскрытия ГЖВ микроскопических размеров (а именно такие включения характерны для МБК) не происходит в интервале температур 1050-1400 °С, когда процесс кристобалитизации уже начинается (вещество включений еще не проникает в объем кварца). Следовательно, в наших опытах ионный состав ГЖВ не играл определяющей роли в процессе кристобалитизации МБК.

Чтобы сравнивать между собой поведение разновидностей МБК уточним режимы термообработки и, в первую очередь, параметры скорости нагревания. Большинство наших экспериментов, о результатах кото-

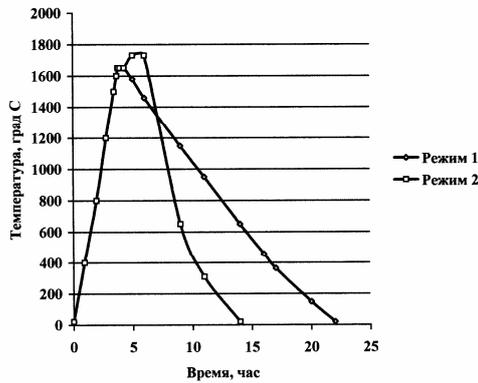


Рис. 1. Режимы модификационной термообработки молочно-белого кварца

рых идет речь в настоящей статье, проведены в режимах, представленных на рис. 1.

По факту зафиксированных фаз (идентифицированных с помощью различных инструментальных методов: рентгеноструктурным анализом, ДТА, растровой электронной микроскопией параллельно с микрозондовой топографией и микро-дифракцией) при термообработке МБК можно говорить о двух схемах термических структурных превращений, реализующихся при двух определенных режимах термообработки:

- 1)  $\alpha$ -кв.  $\Leftrightarrow$  (573°C)  $\beta$ -кв.  $\Leftrightarrow$  (870°C)  $\beta$ -тр.  $\Leftrightarrow$  (1470°C)  $\beta$ -кр.  $\Leftrightarrow$  (~260°C)  $\alpha$ -кр.
- 2)  $\alpha$ -кв.  $\Leftrightarrow$  (573°C)  $\beta$ -кв.  $\Leftrightarrow$  (870°C)  $\beta$ -тр.  $\Leftrightarrow$  (1470°C)  $\beta$ -кр.  $\rightarrow$  (1790°C) кв.ст

*Первый режим.* Для сравнения с литературными данными обратим внимание на основные отличия выполненных экспериментов:

а) достаточно быстрый нагрев ( $v \sim 7$  °С/мин) до температуры 1650 °С и последующая получасовая выдержка при этой температуре в опытах с МБК приводит к его *полной кристобалитизации* (обычный кварц в отсутствие "плавней", как правило, при этих температурах начинает плавиться);

б) по сравнению с обычным кварцем (например, слабозамутненным) скорость кристобалитизации МБК выше, как минимум, в несколько раз;

в) все известные исследования процесса полиморфных превращений кварца выполнены на кварцевой крупке, размер зерен которой варьировался от десятых долей мм до 2-3 мм, а наши исследования МБК проведены, в

основном, на средне- крупно-, а также гигантозернистом сырье (фракции +7 - 20 мм; +20 - 80 мм, +70 - 120 мм). Более того, испытания по термообработке МБК и в лабораторных, и в промышленных условиях показали, что на *тонкозернистом* материале получить высокий выход кристобалита *не удастся*: конечный продукт, как правило, представлен спекшимися оплавленными зернами, содержащими от 15 до 50% стеклофазы [2].

Последнее обстоятельство является принципиально важным для понимания изучаемых процессов. Действительно, измельченная и фракционированная кварцевая крупка представляет собой продукт с изначально повышенной микротрещиноватостью, в котором, во-первых, уже произошло частичное освобождение от ГЖВ, концентрированных вдоль поверхности залеченных трещин, и, во-вторых, уже *созданы условия для раскрытия значительной доли ГЖВ при относительно невысоких температурах*. В частности, для крупки МБК месторождения "Актас" размером +0,1 - 0,2 мм в интервале температур 1000-1100 °С происходит удаление порядка 70 % всех ГЖВ.

Второй режим. Отличительной особенностью второго режима является то, что нагрев кварца не завершается при  $T = 1650$  °С, а продолжается до температуры 1730 °С с последующими выдержкой в течение  $\sim 1$  часа и быстрого охлаждения. При таком режиме реализуется вторая схема превращений, на последней стадии которой происходит стеклование  $\beta$ -кристобалита (т.е. превращение в прозрачное кварцевое стекло). Важно, что это превращение протекает в твердой фазе и форма исходных зерен кварца сохраняется в получаемом кварцевом стекле. В данном случае мы имеем дело с монокристаллическим превращением, когда кривые давления пара для  $\beta$ -кристобалита и кварцевого стекла пересекаются ниже точки превращения.

3. Итак, перейдем к обсуждению механизма структурных превращений МБК. Мы будем исходить из того, что характерные отличия в поведении молочно-белых разновидностей кварца при нагревании в первую очередь свя-

заны с нераскрытыми газовой-жидкими включениями. Объектом наших исследований является сырье молочно-белых разновидностей после среднего и мелкого дробления, то есть фракции классов +40-100 мм и +10-30 мм, соответственно. В таком кварцевом материале отсутствует микротрещиноватость, характерная для кварца после измельчения и поэтому раскрытие флюидных включений в объеме зерен - минимально.

Тогда зерно МБК можно представить как твердое поликристаллическое тело состава  $\text{SiO}_2$ , в котором ГЖВ распределены хаотически. В нулевом приближении будем полагать, что МБК является поликристаллическим агрегатом с равномерно распределенными полостями идеальной сферической формы, заполненными на 100 % чистой водой. В рамках этой модели можно привести аргументы в пользу того, что характерные отличия в поведении молочно-белого кварца при термообработке объясняются поведением такого зерна МБК в условиях динамического нагрева до заданной температуры (практический интерес представляет интервал от 1400 до 1700 °С).

Полагая, что концентрация ГЖВ мала для того, чтобы они *сильно* взаимодействовали между собой, поведение такого зерна МБК можно объяснить суперпозицией действия отдельных сферических ГЖВ. Следовательно, для оценки достаточно анализировать поведение одиночной макроскопического размера сферы в неограниченной однородной и изотропной упругой среде. Радиус такой сферы примем равным 10 мкм. Вода в процессе нагревания создает нарастающее с температурой внутреннее давление на стенки сферической полости, в результате чего в объеме зерна возникают сжимающие и растягивающие напряжения; последние с ростом температуры начинают превышать предел прочности кварца на растяжение. Поэтому в шаровом слое вокруг сферы вещество пронизано объемной сеткой микротрещин. Этот шаровой слой и является тем объемом, где зарождается новая фаза кристобалита. Существенно, что объем, захваченный сеткой микротрещин, превосходит исходный объем сферы более, чем в 3 раза (см. ниже). Прежде чем проводить количественные

оценки, обсудим справедливость наших допущений.

3.1. В модели исключительная роль отводится воде. Действительно, на это указывают работы Хилла и Роя [8], которые в своих экспериментах по гидротермальной обработке очищенного натурального кварца, кристобалита и др. чистых кремнеземных материалов получили тридимит. В этих экспериментах использовалась деионизированная вода. Длительность экспериментов составляла от 2-х до 25-и суток, температурный интервал – 840 – 1240 °С, а давление – от 130 до 950 бар. Одним из выводов этих модельных опытов стало предположение, что роль минерализатора в процессе превращения кварца в тридимит сыграла вода. Несколькими ранее Kennedy G.C. [9] было проведено фундаментальное исследование действия воды на кремнеземные материалы при высоких температурах и давлении, в котором удалось показать, что кварц при выдержке в течение 6 часов под давлением 2000 бар при  $T=1175^\circ\text{C}$  начинает превращаться в стекло, причем превращение протекает в твердой фазе.

3.2. Состав реальных ГЖВ, безусловно, отличается от чисто водных, однако для многих разновидностей МБК он, в основном, представлен водой и углекислотой, при этом отношение  $V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{CO}_2}$ , как правило  $\geq 4$ , достигая для некоторых месторождений значений  $\sim 8 \div 10$  [10, с. 226; 11]. Следовательно, допущение в модельных представлениях о том, что состав флюида на 100 % водный, вполне правомерно.

3.3. Размер радиуса полости  $R = 10$  мкм выбран как типичный для МБК средний эффективный размер единичного ГЖВ.

3.4. Для принятой модели радиус сферической полости оказывается примерно на три порядка больше параметров элементарной ячейки кварца. Таким образом, в рамках модели можно пренебречь атомарной структурой кварца и считать образец упругой сплошной средой. Тогда задача по расчету давления водного флюида на стенки полости в зависимости от температуры может быть решена в рамках макро-физики через соответствующее уравнение состояния.

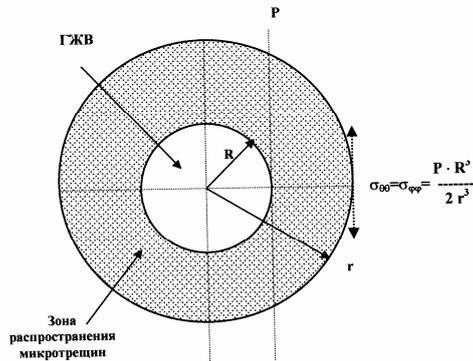


Рис. 2. Физическая модель молочно-белого кварца

Все это позволяет считать принятые допущения вполне приемлемыми.

4. Произведем оценки в рамках модели.

В условиях повышенных температур практически все флюидные компоненты включения сначала превращаются из гетерогенных систем в однофазные включения жидких, истинных гомогенных растворов, а затем, при достижении критической температуры, - в гомогенную систему. Выше критической температуры для расчёта давления водной системы внутри сферической полости в уравнении состояния необходимо учитывать взаимодействие частиц друг с другом. В нулевом приближении такая система описывается уравнением состояния Ван дер Ваальса, которое запишем, используя закон соответственных состояний [12, с. 287]:

$$(P' + 3/V'^2) \cdot (3V' - 1) = 8 T', \quad (1)$$

где  $T' = T/T_{кр.}$ ,  $P' = P/P_{кр.}$ ,  $V' = V/V_{кр.}$ ; отсюда находим:

$$P = P_{кр.} \left( \frac{8T'}{3V' - 1} - \frac{3}{V'^2} \right).$$

Конкретные значения давления, температуры и объема в критической точке определены по фазовой диаграмме воды [13, с. 271] и соответствуют следующим значениям:

$$T_{кр.} = 647,3 \text{ K} = 374,17 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$P_{кр.} = 2,212 \cdot 10^7 \text{ Па};$$

$$\rho_{кр.} = 0,32 \text{ г/см}^3;$$

$$V_{кр.} = 56,3 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

После подстановки в уравнение (2) конкретных значений, получим *линейную* зависимость для расчета давления внутри полости, заполненной водным флюидом:

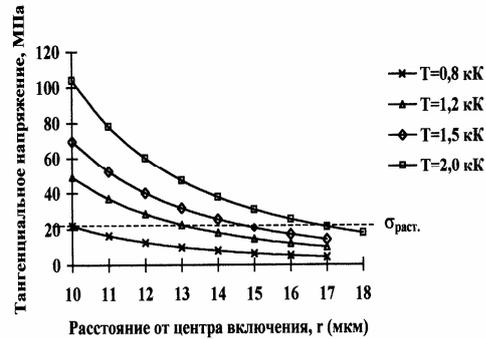


Рис. 3. Изменение тангенциальных напряжений в объеме кварцевого зерна по мере удаления от центра сферического включения радиусом 10 мкм

$$P = P_{кр.}(T 6,19 - 3,01), \quad (3)$$

где  $T$  - текущая температура нагрева кварца, численное значение которой берется в килоКельвинах (кК), а  $P$  - давление, создаваемое флюидом на стенки полости, Па.

Распределение напряжений в неограниченной упругой среде со сферической полостью, стенки которой подвергаются равномерному давлению изнутри, запишем в соответствии с основными уравнениями теории упругости [14, с. 34]:

для радиальных напряжений:

$$\sigma_{rr} = -P \cdot (R^3/r^3) \quad (4)$$

и для тангенциальных напряжений:

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = P \cdot (R^3/2r^3), \quad (5)$$

где  $R = 10$  мкм, а  $r$  - расстояние от центра включения.

На рис. 2 представлено схематическое изображение физической модели МБК. Значение радиуса  $r$ , задающего положение внешней границы шарового слоя, объем которого является зоной распространения микротрещин, определяется средним значением предела прочности кварца на растяжение  $\sigma_{раст.} \approx 21 \div 22$  МПа. В соответствии с уравнениями (3), (5) радиус  $r$  будет определяться равенством:

$$\sigma_{раст.} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = P_{кр.} \cdot \gamma(T) \cdot (R/r)^3, \quad (6)$$

$$\text{где } \gamma(T) = (3,10 T - 1,50), \quad (7)$$

а абсолютная температура  $T$  берется в кК; числовые значения  $T$  находятся в диапазоне:  $0,8 \leq T \leq 2,0$ . Им отвечают соответствующие значения функции  $\gamma(T)$  с границами



а)



б)

$0,98 \leq \gamma \leq 4,7$ . Поскольку  $P_{кр.} = 22,12$  МПа, то в рамках погрешности нашей оценочной модели можно с хорошим приближением положить  $P_{кр.} = \sigma_{раст.}$

Тогда

$$r = \gamma^{1/3} \cdot R, \quad (8)$$

а значения радиуса  $r$  (в микронах) находятся в интервале (если  $R = 10$  мкм):

$$9,93 < r < 16,75.$$

Нижняя граница фактически соответствует радиусу ГЖВ, а верхняя – отвечает температуре  $T = 2000$  К и давлению внутри включения в 207,3 МПа. Следовательно, радиус  $r$  зоны разрушения вокруг флюидного включения может достигать значения близкого к 17 мкм (см. рис. 3).

Следует отметить, что с уменьшением размеров включений значительно уменьшается зона разрушения вокруг них. Можно ожидать, что для кварца, в котором преобладают ультрамалые ГЖВ размером  $\leq 1$  мкм, образующаяся зона разрушения вокруг включений становится настолько малой, что ее доля в объеме термообрабатываемого зерна уже недостаточна для эффективного структурного преобразования в кристобалит. Это предположение, во всяком случае, под-

Рис. 4. Микрофотографии участков поверхности молочно-белого кварца и кристобалита: а) молочно-белый кварц, месторождение "Додо", увеличение 1040; (в центре - полость от газово-жидкого включения); б) кристобалит, увеличение 360

тверждается результатами экспериментов по

термообработке стекловидного кварца (месторождение "Хусь-Ойка, жила 19), для которого характерны ГЖВ размером  $\sim 10^{-1}$  мкм. После термообработки образцов этого кварца при температурах 1600-1700 °С конечный продукт представлял собой застывшую оплавленную массу без признаков перекристаллизации в кристобалит.

5. Обсудим полученные результаты.

5.1. Полученные из МБК образцы кристобалита анализировались методом электронной микроскопии на предмет установления формы и размеров пор. На рис. 4 представлены микрофотографии сколов образцов МБК и кристобалита, полученного из кварца способом термообработки. На приведенном снимке *кварцевого* образца (рис. 4а) отчетливо фиксируется полость, отличающаяся формой неправильного многоугольника, но с неровными границами. В целом в образцах исходного кварца для ГЖВ, линейные размеры которых превышают 10-15 мкм, характерна неправильная форма в достаточно широких пределах. Для включений размером  $< 10$  мкм форма их тем ближе к сферической, чем меньше включение.

Анализ формы пор в образцах *кристобалита* показывает, что большинство их имеет почти идеальную сферическую форму (рис. 4б) независимо от размера. Это обстоятельство поддерживает предложенную модель механизма: с увеличением температуры растет давление на стенки полости; чем большим количеством неровностей (отклонений от гладкой формы поверхности) отличается граница полости, тем меньше пороговое давление (и, соответственно, температура), при котором наступает расщепление в этих зонах. Таким образом, с увеличением температуры происходит постепенное выравнивание границ, т.е. их форма все более приближается к гладко-сферической. Именно такой формы полости (поры) мы и наблюдаем в образцах кристо-

балита, полученных из молочно-белого кварца.

Наблюдаемый размер пор в кристобалите выше, чем размер полостей в МБК, заполненных флюидом, как правило, в 1,5-2 раза, что также согласуется с подходом в оценке внешнего радиуса зоны разупрочнения: по предложенной модели распространение трещин для сферического включения радиуса 10 мкм и заполненного на 100 % водой составляет ~ 5÷7 мкм от границы полости.

5.2. Обсудим теперь еще одно приближение нашей модели, касающееся пренебрежения анизотропией кварца. Известно, что в интервале температур 846÷848 К происходит полиморфное превращение  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -кварц. Оно сопровождается увеличением объема зерна, которое, однако, не превышает 1 % (в этом интервале температур).

Из-за анизотропии коэффициента линейного расширения "...порядок величины возникающих термоупругих напряжений на поверхности раздела кварца и минеральных примесей достигает 1000 МПа" [15]. Поэтому анизотропия кварца играет существенную роль "в разупрочнении именно на межзерновой поверхности" [15], а для процесса кристобалитизации, протекающего в объеме зерна, анизотропией можно пренебречь.

Далее, при росте температуры выше 848 К, зависимость коэффициента теплового расширения не обнаруживает точек выброса и по порядку величины равна  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Следовательно, возможные изменения радиуса  $R(T)$  газовой-жидкого включения с температурой оцениваются величиной:

$$\frac{R(T) - R_0}{R_0} = \frac{\delta R}{R_0} = \alpha \Delta T \leq 10^{15} \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 10^{20} \% \leq 2\%$$

а объем, соответственно, не должен возрасти более чем на 6 %. В то же время за счет давления флюида ГЖВ активным оказывается объем, возрастание которого, в соответствии с (8) и (7), дается выражением:

$$\frac{V(r) - V(R)}{V(R)} = \frac{r^3 - R^3}{R^3} = (r/R)^3 - 1 = \gamma(2) - 1 = 4,7 - 1 = 3,7$$

т.е. оценивается величиной в 370 %. Следовательно, изменением радиуса самой поры  $R = 10$  мкм с температурой также можно пренебречь.

5.3. Таким образом, в зоне, где в результате высокого давления внутри включения нарастающие напряжения привели к образованию микротрещиноватости, создаются условия для лавинообразного накопления дефектов. Количество дефектов структуры будет очевидно пропорционально количеству ГЖВ в образце и соответственно, при прочих равных условиях (режимов термообработки), эффективность кристобалитизации будет зависеть в первую очередь от содержания ГЖВ в исходном образце. Определенный эффект в процессе структурных преобразований будет связан и с содержанием "плавней", т.е. легкоплавких примесей (Na, K, Li) и некоторых других элементов. Однако можно думать, что для рассматриваемых объектов вклад традиционных минерализаторов в процессе модификационных превращений кварца в тридимит и кристобалит не будет столь значительным и структурная перестройка, связанная с этой причиной, будет "вяло" протекать параллельно с основным процессом.

Получим оценку на порядок величины концентрации таких ГЖВ, при которых активно протекает процесс кристобалитизации.

Из (6) следует, что при

$$\gamma_{1/2} = R\gamma^{1/3} \cdot 2^{1/3} \quad (9)$$

значение растягивающего напряжения  $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi}$  падает до величины  $\sigma_{\text{раст}}/2$ . Однако, за счет суперпозиции напряжений от соседних сферических ГЖВ (при достаточной их концентрации), значение  $\sigma_{\theta\theta}$  легко достигнет величины  $\sigma_{\text{раст}}$ . Обозначим объем, занятый ГЖВ, через  $v$ :

$$v = 4/3 \cdot \pi R^3 \cdot N,$$

где  $R$  - радиус ГЖВ, а  $N$  - их число в объеме зерна  $V$ .

Для оценки примем, что объем  $V$  - это объем куба с ребром  $L$ . Из эксперимента известно, что кристобалитизация активно протекает при указанных режимах термообработки, если при  $R = 10$  мкм доля объема  $q$ , занятого ГЖВ, находится в пределах (0,1÷1,5)%. Оценим параметр  $q$  в рамках модели, который равен:

$$q = v/V = \frac{(4/3)\pi R^3 N}{L^3}.$$

Учитывая суперпозицию напряжений, следует ожидать, что весь объем  $V$  будет ак-

тивирован, если на диагонали грани  $L\sqrt{2}$  поместится  $N_L$  отрезков длиной  $4r_{1/2}$ , что соответствует случаю плотной упаковки ГЦК. Учитывая выражение (9) и соответствие  $N_L^3 = N$ , находим:

$V = L^3 = N \cdot 2^{9/2} \cdot r_{1/2}^3 = N \cdot 2^{11/2} \cdot \gamma(T) \cdot R^3$ , что и дает для параметра  $q$  оценку при значении  $\gamma = 4,7$ :

$$q = \frac{\pi}{3\gamma(T)2^{7/2}} = 0,0197 \approx 2\%.$$

Можно думать, что совпадение порядков величины параметра  $q$ , полученного из экспериментальных данных и оценкой, также подтверждает правомочность предлагаемой модели МБК для описания кристобалитизации при термообработке.

6. Отметим в заключение еще один важный экспериментальный результат:

после полной кристобалитизации МБК, достигнутой в условиях динамического нагрева до  $T = 1650-1700$  °С и выдержки в течение времени  $t = 30-60$  мин, удалось добиться стеклования кристобалита (не переводя его в расплав), продолжив нагрев до температуры в  $1730$  °С с последующей выдержкой  $\sim 60$  мин. После дальнейшего охлаждения были получены агрегаты прозрачного кварцевого стекла (степень прозрачности зависит от состава и количества твердых включений в МБК), сохранивших форму зерен исходного молочно-белого кварца. Для других генетических типов кварца в этих условиях происходит его частичное или полное плавление. Для объяснения механизма процесса стеклования  $\beta$ -кристобалита, полученного из МБК, требуется детальное термодинамическое исследование, однако уже сейчас можно отметить, что при температурах близких к точке плавления кристобалита можно добиться его превращения в стеклообразный кремнезем. В отсутствие газовой и жидкой фаз и при оптимальных температурных режимах, по существу, происходит плавный переход в стеклообразное состояние, зафиксировать которое удается последующим быстрым охлаждением.

## Выводы

1. Представлены результаты экспериментов по термообработке молочно-белых кварцев с целью их полной кристобалитизации; из обсуждения результатов экспериментов следует, что ведущими параметрами, определяющими глубину протекания реакции, являются размер и концентрация газожидких включений.

2. Показано, что к этому выводу можно придти в рамках упрощенной физической модели молочно-белого кварца, согласно которой зерно МБК представляет собой твердое однородное поликристаллическое тело состава  $SiO_2$ , насыщенное регулярно распределенными в объеме зерна сферическими включениями, заполненными водой без примесей. В соответствии с такой моделью при термообработке МБК вокруг ГЖВ образуются зоны микротрещин, в которых происходит лавинообразный рост неравновесных дефектов, способствующих процессу кристобалитизации кварца.

3. В рамках этой модели установлена удовлетворительная сходимость между рассчитанными размерами зон микротрещин вокруг водных включений для различных РТ-условий и реальными размерами ГЖВ в исходном кварце и размерами пор в кристобалите.

4. При термообработке кварца, в котором преобладают ультрамалые ГЖВ (с характерным линейным размером не более  $1$  мкм), невозможно достичь высокой степени кристобалитизации из-за недостаточного количества образующихся неравновесных дефектов в объеме зерна. Оценка пороговой концентрации ГЖВ, проведенная на основе предложенной модели, приводит к величинам одного порядка с экспериментальными значениями.

5. Представлены результаты по условиям стеклования кристобалита (без перевода его в расплав) при термообработке МБК. Агрегаты прозрачного кварцевого стекла, образовавшиеся после охлаждения, сохраняют форму зерен исходного молочно-белого кварца.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. N 1818309 (Россия). Способ очистки кварца. /А.Ю. Живолук, Н.Г. Орешникова, В.А. Исаев, П.Д. Старовойтов. - Б.И.- 1993. - N 20.

2. В.А. Исаев. Физико-техническое обоснование новой технологии переработки непрозрачных разновидностей кварца. М.: МГГУ. – Горный информационно-аналитический бюллетень, N 5, 1997, с. 95-102.

3. *Прянишников В.П.* Система кремнезема. Л.: Изд-во литературы по строительству. – 1971. – 240 с.
4. *Mackenzie J.D.* Fusion of Quartz and Cristobalite. – "Journ. Amer. Cer. Soc.", vol. 43, N 12, 1960, pp. 615-620.
5. *Исаев В.А., Карнов О.Г.* Особенности полиморфных превращений молочно-белого кварца. – М.: МГГУ. – Горный информационно-аналитический бюллетень, N 7, 2001, с. 46-51.
6. *Реброва К.П.* Кристаллитизация жильного кварца горы Хрустальной. - В сб. Минералогия и петрография Урала. Свердловск, 1975, с. 99-101 (Научн. тр. СГИ. Вып. 106).
7. *Реброва К.П., Шеколкин А.А., Базурин А.З.* О механизме полиморфного превращения жильного кварца в кристаллит. В сб. Материалы по геологии и неметаллическим полезным ископаемым. Вып. 1. Алма-Ата: изд-во Казахского НИИ минер. сырья, 1973, с. 123-128.
8. *Hill V.G. and Roy Rustem.* Silica Structure Studies. VI. On Tridymite. – "Trans. Brit. Cer. Soc.", vol. 57, N. 8, 1958, pp.496-510.
9. *Kennedy G.C.* A portion of the system silica-water. – "Econ. Geol.", vol. 45, 1950, pp. 629-653.
10. *Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якишин В.И.* Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск, Ср.-Урал. Книжн. Изд-во, 1988. – 272 с.
11. *Jung L.* High purity natural quartz. Quartz Technology, Inc., New Jersey. - 1992. - 550 p.
12. *Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. (Серия: "Теоретическая физика", том V). – М.: Наука, 1976. – 584 с.
13. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977.–336 с.
14. *Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М.* Теория упругости. Изд. 4-е. (Серия: "Теоретическая физика", том VII). – М.: Наука, 1987. – 246 с.
15. Селективное разрушение минералов/ В.И. Ревнищев, Г.В. Гапонов, Л.П. Зарогатский и др.; Под ред. В.И. Ревнищева. – М.: Недра, 1988. – 286 с.

### **Коротко об авторах**

*Исаев Владимир Алексеевич* - доцент, кандидат технических наук, кафедра "Физики горных пород и процессов",  
*Харакан Марк Леонидович* - профессор, кафедра физики,  
 Московский государственный горный университет.

## **ДИССЕРТАЦИИ**

### **ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ**

<i>Автор</i>	<i>Название работы</i>	<i>Специальность</i>	<i>Ученая степень</i>
<b>ВСЕРОССИЙСКИЙ НЕФТЕГАЗОВЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ            ИНСТИТУТ им. АКАДЕМИКА А.П. КРЫЛОВА</b>			
КОНОПЛЕВ Юрий Петрович	Научно-методические основы проектирования и анализа термошахтной разработки нефтяных месторождений	25.00.17	д.т.н.

