

南秦岭安康地区高纯石英用脉石英矿特征及质量影响因素

田冲, 寿立永, 崔拥军, 韩鹏飞, 杨联涛

(中国建筑材料工业地质勘查中心 陕西总队, 陕西 西安 710003)

摘要: 南秦岭安康地区志留系梅子垭组千枚岩中赋存丰富的脉石英矿产资源, 但其作为高纯石英原料研究程度低, 尤其是对其中影响石英提纯的痕量杂质元素含量及其赋存状态缺乏系统认识, 很大程度制约了该区高纯石英原料的质量评价和进一步的找矿突破。本文在厘定安康地区脉石英地质发育特征的基础上, 对研究区产出的3件脉状石英样品(AK200、AK201、AK202)开展了样品杂质元素检测, 对样品矿物学特征、杂质赋存形式和可提纯性能进行了研究, 进而进行了提纯实验, 结果显示, 3件样品提纯后 SiO_2 含量分别为99.993 11%、99.997 66%和99.998 58%, 均达到高纯石英产品质量要求, 其中AK202样品提纯后达到4N8级。研究表明, 提纯后Al、Ti、Na、K为主要杂质元素, Al可能以杂质矿物、晶格杂质两种方式存在; Ti可能多以晶格杂质的方式存在; Na、K多以流体包裹体的方式存在; 杂质矿物、流体包裹体、晶格杂质对该区脉石英质量均产生不同程度影响, 其中流体包裹体为主要影响因素, 晶格杂质次之, 杂质矿物影响最小。这一结论对于评价该区的脉石英矿产资源质量、明确今后找矿目标体特征具有重要参考意义。

关键词: 脉石英; 高纯石英原料; 杂质矿物; 流体包裹体; 晶格杂质; 安康地区

中图分类号: P619.23⁺3; P574.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)06-1147-12

Characteristics and quality influencing factors of vein quartz deposit for high-purity quartz in Ankang area, South Qinling Mountains

TIAN Chong, SHOU Li-yong, CUI Yong-jun, HAN Peng-fei and YANG Lian-tao

(Shaanxi Branch of China National Geological Explorational Center of Building Materials Industry, Xi'an 710003, China)

Abstract: There are abundant vein quartz mineral resources in the phyllite of the Silurian Meiziya Formation in the Ankang area of the South Qinling Mountains, but the research degree of the vein quartz as the raw material of high-purity quartz is low, especially the lack of systematic understanding of the content of trace impurity elements and their occurrence that affect the purification of quartz state, which greatly restricts the quality evaluation of the high-purity quartz raw material in this area and further exploration breakthrough. On the basis of determining the geological development characteristics of vein quartz, this paper has carried out sample impurity element detection on three vein quartz samples (AK200, AK201, AK202) produced in three regions, studied the mineralogical characteristics, impurity occurrence and purification performance of the samples, and then conducted purification experiments. The results show that the SiO_2 content of the three samples after purification is 99.993 11%, 99.997 66% and 99.998 58%, respectively, all of which reaches the quality of high-purity quartz products, in which the AK202

收稿日期: 2022-06-25; 接受日期: 2022-09-05; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 中国建筑材料工业地质勘查中心陕西总队2021年度科研项目(202105); 中国建筑材料工业地质勘查中心2022年度地质找矿项目(202212)

作者简介: 田冲(1996-), 男, 工程师, 从事矿产勘查研究工作, E-mail: 727477887@qq.com; 通讯作者: 寿立永(1978-), 男, 教授级高工, 从事非金属矿综合利用技术研究工作, E-mail: shouliyong@qq.com。

sample reaches 4N8 level after purification. The results show that after purification, Al, Ti, Na, K are the main impurity elements, and Al may exist in two ways: impurity minerals and lattice impurities; Ti may exist in the form of lattice impurities; Na and K mostly exist in fluid inclusions. Impurity mineral, fluid inclusion and lattice impurity all have varying degrees of influence on the quality of the vein quartz in this area, among which fluid inclusion is the main influencing factor, lattice impurity is the second, and impurity mineral has the least effect. This conclusion has an important reference significance for evaluating the quality of vein quartz mineral resources in this area and defining the prospecting target in the future.

Key words: vein quartz; high-purity quartz raw material; impurity mineral; fluid inclusion; lattice impurity; Ankang area

Fund support: Shaanxi Branch of China National Geological Explorational Center of Building Materials Industry 2021 Annual Scientific Research Project (202105); China National Geological Explorational Center of Building Materials Industry 2022 Geological Prospecting Projects(202212)

高纯石英是具有耐高温性、耐腐蚀性、热稳定性、绝缘性、透光性等特性的非金属矿物材料,广泛应用于半导体、光伏、电光源、航天航空等高端硅产业(汪灵, 2019)。高纯石英原料为我国短缺矿产,严重依赖进口(陈军元等, 2021),因此急需取得找矿上的重大突破,来满足我国现代高新技术快速发展对高纯石英的重大需求。

工业上应用的高纯石英原料大致分为4类(Larsen *et al.*, 2004; Müller *et al.*, 2007):天然水晶、伟晶岩(如美国北卡罗来纳州 Spruce Pine)、石英岩(如挪威北部蓝晶石石英岩)和热液脉石英。其中,前3类石英产出地质条件特殊,比较罕见,因此我国将寻找和处理高纯石英原料的重点放在热液脉型上,很多学者在热液脉石英加工方面做了大量研究工作(汪灵等, 2013, 2014; 党陈萍, 2014; 魏玉燕, 2015; 钟乐乐, 2015; 雷绍民等, 2016; 吴道, 2016; 张大虎, 2016; 熊康, 2017),认识到脉石英中杂质元素通常以杂质矿物、流体包裹体、晶格杂质3种形式存在(严奉林, 2009; 汪灵等, 2014)。评价脉石英是否可以作为高纯石英原料以及其达到何种等级,取决于石英的可提纯性,而可提纯性决定于石英中杂质元素含量及杂质元素赋存状态。因此,从杂质元素的赋存状态(定性)及其含量(定量)入手,对脉石英进行全面的研究,明确其可提纯性能,对准确把握高纯石英找矿方向和评价其经济价值具有重要意义。

南秦岭武当地块西缘安康地区的志留系地层中广泛发育强烈的劈理构造,是多类含石英脉后生热液铜、铅、锌、金等金属矿床的控矿构造和容矿构造(宁红辉等, 2016),同时这些劈理带中也产出含极

少量其他矿物的石英脉,是潜在的高纯石英原料资源。前人的研究对象主要集中在受这一构造面控制的石英脉型金属矿床(李定远等, 2008),目前该区热液型脉石英高纯石英原料研究尚属空白。本次研究在安康地区石英脉中采集了3件代表性脉石英样品,通过显微薄片、X射线衍射、阴极发光等手段对3件脉石英样品的矿物学特征进行了研究,通过提纯实验,评价样品提纯后达到高纯石英的质量要求,并根据提纯前后杂质元素含量的变化,从杂质元素含量与赋存状态两个方面分析了该区高纯石英原料特征,明确了该区高纯石英原料找矿方向,这对今后该区高纯石英原料地质找矿具有重要参考价值。

1 地质背景

秦岭造山带以商丹断裂为界分为北秦岭与南秦岭,研究区位于商丹断裂以南,安康断裂以北,属于南秦岭地区(图1),基底为武当岩群与耀岭河群变基性火山岩、变酸性火山岩等,沉积盖层中的志留系梅子垭组是研究区的主体地层,其经历了中元古代至青白口纪晚前寒武纪褶皱基底形成、南华纪至志留纪华南板块北部陆缘裂陷-裂谷盆地形成和发展的演化阶段,同时经历了中元古代末-晚元古代初的晋宁期造山事件的区域变形变质作用改造以及印支造山期变形作用的构造改造,形成一系列轴向北东-南西向的褶皱,并形成具有不同类型断裂的复杂构造格局。

研究区内韩家沟、李家沟脉石英矿点韧性剪切带和顺层断层发育,走向近东西。韧性剪切带为主要容矿构造,主要表现为拉伸线理、劈理发育,脉石

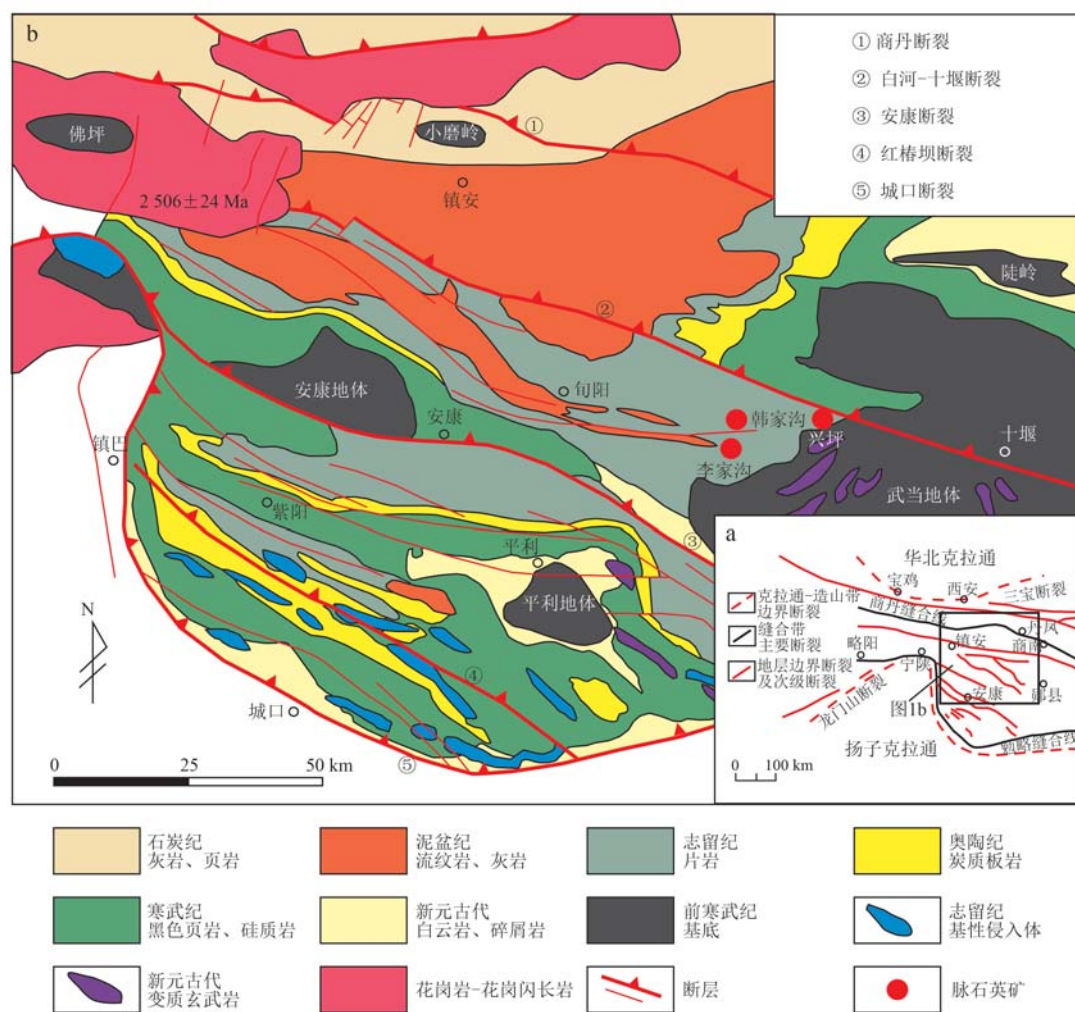


图1 南秦岭地区区域大地构造位置图(a)和区域地质图(b) [据徐林刚等(2021)修改]

Fig. 1 Regional tectonic location map(a) and geological map(b) of South Qinling area(modified after Xu Lingang et al., 2021)

英与围岩顺层同步褶曲。石英脉体一般分布较广,常由几条脉体组成一个脉岩带,单脉宽0.50~3.57 m,长数十米至数百米,围岩接触界线清楚,有穿插切割现象,局部见后期石英脉沿劈理、节理充填(图2),具斜交层理。

兴坪脉石英矿区内地质构造较为简单,较大褶皱不甚发育,构造线总体方向呈北西向,区内地层整体呈一单斜构造。区内常见一些层间构造裂隙,整体呈北西西-南东东向展布,带内充填有断层泥、炭质及小型石英脉体,对矿体稳定性基本无影响。脉石英出露于矿区西北部狮子背梁一带,矿体呈透镜状产于炭质千枚岩中,呈北东-南西向展布,矿体走向长度约260 m,厚度11.02~24.66 m,较稳定,平均厚度19.20 m。矿体岩性均匀,仅含少量夹石。

2 样品分析方法与提纯试验

测试样品采自韩家沟、李家沟、兴坪3处脉石英矿体,均采集于规模最大的单脉体,分别编号为AK200、AK201、AK202。采样位置均在探槽工程底壁缝合线附近,利用样袋包裹地质锤进行取样,保证了样品新鲜无污染,挑选其中具有普遍代表性的块状样品进行分析测试。3处取样点间隔较远,客观反映了南秦岭武当隆起西缘高纯度脉石英质量特征。

2.1 岩相学观察与组分分析

样品的前期处理在首钢地质勘查院实验室完成,其中样品的破碎筛分采用刚玉鄂破机进行,进一

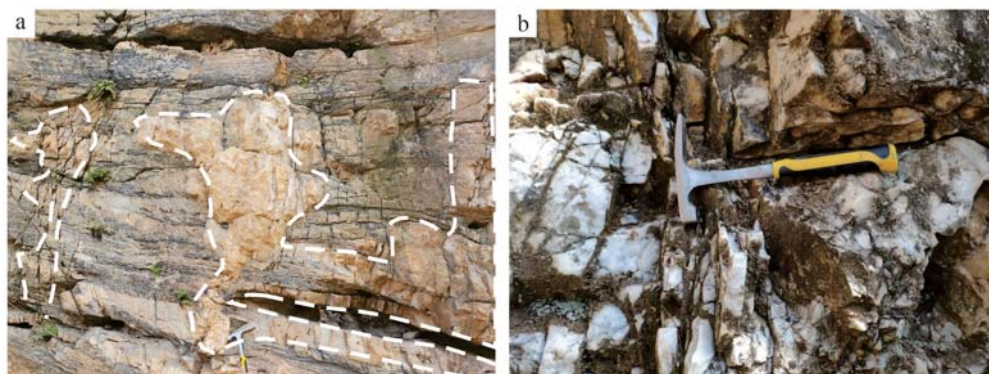


图2 韩家沟(a)、李家沟(b)脉石英野外露头图

Fig. 2 Quartz outcrops in Hanjiagou(a) and Lijiagou(b) veins in the wild

步避免制样过程混入杂质。

在中国地质科学院地质所进行镜下的石英薄片岩相学观察与靶区挑选,显微镜型号为徕卡DM750P;阴极发光薄片观察在中国石油勘探开发研究院采用美国 RELIOTRON 阴极发光仪完成,执行岩石样品阴极发光鉴定方法 SY/T5916-2013 标准,在常温常压下测试。

本次 X 射线衍射分析由南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成,采用德国布鲁克(Bruker)公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪,测试条件为陶瓷 Cu 靶,管压 40 kV,电流 40 mA,光源段狭缝 0.6 mm 加 2.5°索拉狭缝,样品台防散射狭缝为自动模式,转速 15 r/min,探测器段狭缝是 2.5°索拉狭缝,连续扫描模式,等效步进角 0.02°,计数时间 0.3"。测试数据运用 MDI Jade6.5 软件进行处理、分析及成图。

提纯前后杂质元素含量的检测在成都理工大学的美国 PE 公司型号 Avio 500 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)上完成,实验数据检测采用挪威 The Quartz Corp 生产的 4N8 高纯石英砂进行同步对比,放射性元素检测使用美国 PE 公司 ELAN DRC-e 型电感耦合等离子体发射质谱仪(ICP-MS)完成。

2.2 提纯实验

杂质含量检测及提纯加工委托成都理工大学汪灵教授团队采用其发明专利方法(汪灵等,2012)进行,提纯流程:①粗碎与筛分,将脉石英原料破碎至约 30 mm,再筛分为 5~30 mm;②清洗与手选,去除杂物及含杂质物料;③一次焙烧水淬,将物料在 1 000℃焙烧 0.5~2 h 后迅速在室温蒸馏水中水淬;④烘干与细碎,破碎至约 40 目;⑤二次焙烧水淬,

将物料在 650℃焙烧 1~3 h 后迅速在室温蒸馏水中水淬;⑥烘干与筛分,筛分为 40~70、70~140 和 140 目;⑦酸浸提纯,酸浸试剂为 HCl+H₂SO₄+HF, HCl 和 H₂SO₄ 浓度为 10%~30%, HF 浓度为 5%,固液比 1:2,温度 60~150℃,时间 2~6 h;⑧清洗,将物料用普通蒸馏水清洗 2 次,纯净水清洗 1~2 次;⑨烘干。

3 结果

3.1 岩相学特征

AK200 样品手标本呈致密块状,肉眼观察局部表面有淡黄褐色铁锈,石英为乳白色、白色,透明-半透明,具油脂光泽(图 3a);薄片石英无色透明-半透明,表面混浊,有裂隙大量发育,其内含有方解石以及黑色杂质,推测为含铁矿物杂质(图 3b)。在正交偏光下可见波状消光和重结晶现象,重结晶颗粒光性方位一致,颗粒边界模糊,发生明显重结晶现象,仅可见少量残余颗粒,粒径为 0.2~2 mm(图 3c)。

AK201 样品手标本呈致密块状,肉眼观察下未见其他杂质矿物,石英呈颜色较浅的烟灰色、乳白色,透明-半透明(图 3d);薄片石英无色透明,表面比较混浊,存在少量微裂纹(图 3e)。在正交偏光下可见波状消光,石英晶体粒径较大,与手标本观察结果相同,光性方位近乎一致,颗粒边界比较模糊,晶界平直,多呈直线状(图 3f)。

AK202 样品手标本呈致密块状,肉眼观察下未见其他杂质矿物,石英呈白色弱透明状,局部半透明,断口具油脂光泽(图 3g);薄片石英无色透明,

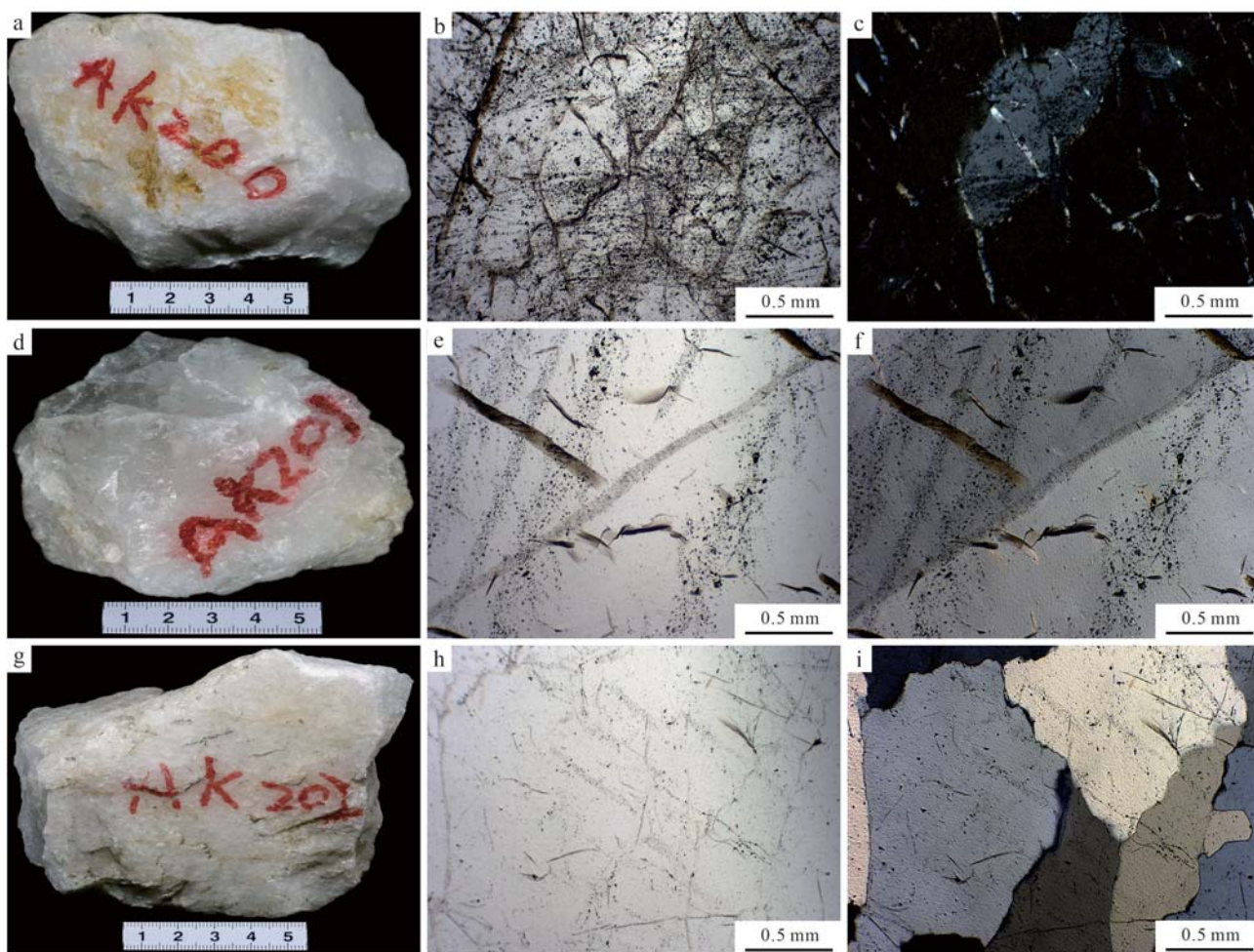


图3 南秦岭安康地区脉石英显微特征对比图

Fig. 3 Comparison of microscopic characteristics of vein quartz in Ankang area of South Qinling

a—韩家沟脉石英手标本; b—韩家沟脉石英(单偏光); c—韩家沟脉石英(正交偏光); d—李家沟脉石英(单偏光); e—李家沟脉石英(正交偏光); f—李家沟脉石英(正交偏光); g—兴坪脉石英手标本; h—兴坪脉石英(单偏光); i—兴坪脉石英(正交偏光)

a—Hanjiagou vein quartz hand specimen; b—Hanjiagou vein quartz (single polarization); c—Hanjiagou vein quartz (cross polarization); d—Lijiagou vein quartz hand specimen; e—Lijiagou vein quartz (single polarization); f—Lijiagou vein quartz (crossed polarized light); g—Xingping vein quartz hand specimen; h—Xingping vein quartz (single polarized light); i—Xingping vein quartz (crossed polarized light)

表面裂隙不发育,肉眼观察无明显其他矿物,见少量微裂隙发育,呈交叉状(图3h)。在正交偏光下,具全消光,颗粒边界比较清楚,多呈直线状、锯齿状,石英质地纯净,表面平整光滑,石英颗粒内部几乎没有其他杂质矿物(图3i)。

在阴极射线下,AK200样品中石英颗粒大部分区域发暗紫色光,表现为石英的本征光,另有少许呈星点状分布的橙黄色光,可能为杂质矿物方解石(图4a)。AK201样品隐约可见定向的变形纹,可能为早期构造应力作用形成,X型节理裂隙中有发亮蓝色光成分,应该是杂质矿物钾长石以及 Ti^{4+} 和

$[AlO_4/M^+]$ 的暗蓝紫色特征光(Götze *et al.*, 2001),其余部分都表现为石英的本征光(图4b)。AK202样品内部较纯净,几乎没有出现星染状和环带结构等阴极发光现象,在石英颗粒晶界边缘发暗蓝紫色特征光(图4c),说明这些明亮的发光区域可能包含有 Ti^{4+} 和 $[AlO_4/M^+]$ 。

3.2 XRD 分析结果

3个脉石英样品的XRD图谱中衍射峰型均很尖锐(图5a、5b、5c),峰位均与标准卡片PDF33-1161(图5d)吻合良好,表明石英的结晶程度高。除石英主要峰型外,还有一些微弱的白云母等杂质矿物的

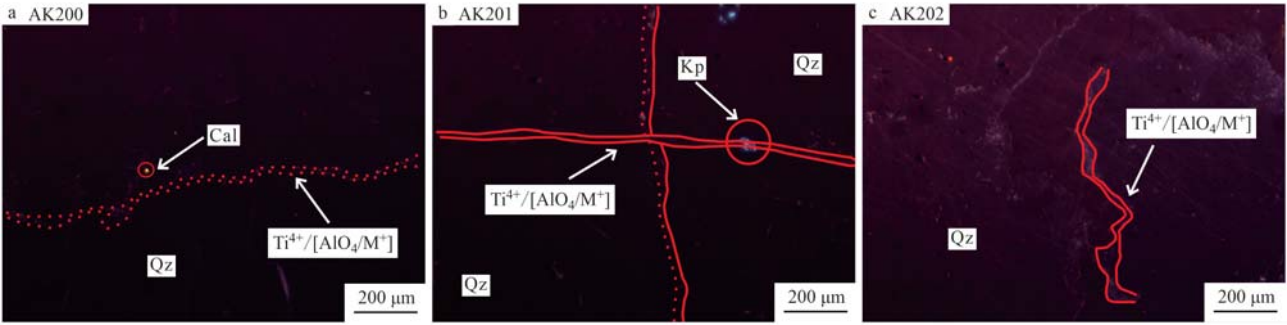


图 4 南秦岭安康地区脉石英阴极发光特征对比图

Fig. 4 Comparison of cathodoluminescence characteristics of vein quartz in Ankang area of South Qinling

Qz—石英; Cal—方解石; $\text{Ti}^{4+}/[\text{AlO}_4/\text{M}^+]$ —含 Ti/Al 元素矿物; Kp—钾长石

Qz—quartz; Cal—calcite; $\text{Ti}^{4+}/[\text{AlO}_4/\text{M}^+]$ —minerals containing Ti/Al element; Kp—K-feldspar

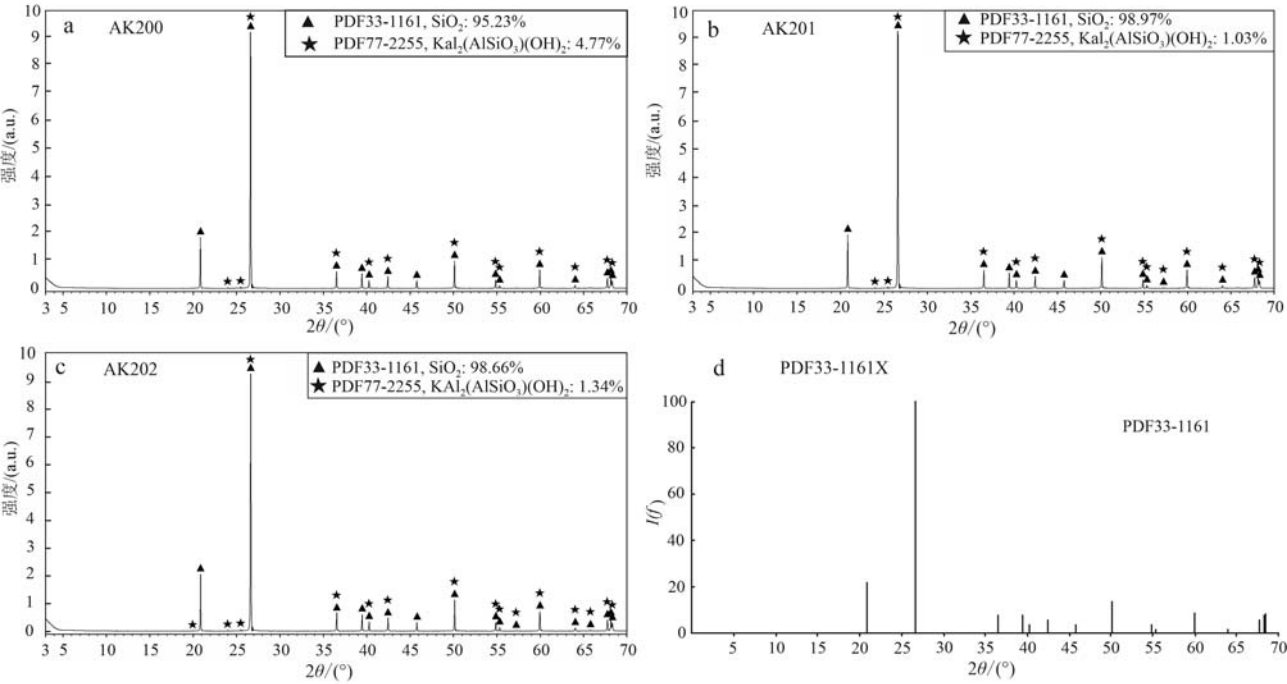


图 5 南秦岭安康地区脉石英 X 衍射特征对比图

Fig. 5 Comparison of X-ray diffraction characteristics of vein quartz in Ankang area of South Qinling

衍射峰。根据标准卡片对衍射图谱进行拟合精修，得到晶胞参数结果见表 1。

表 1 南秦岭安康地区脉石英晶胞参数数据表
Table 1 Parameter data table of vein quartz unit cell in Ankang area of South Qinling

样号	a/nm	c/nm	V/nm^3
AK200	0.491 58	0.540 70	0.113 16
AK201	0.491 52	0.540 71	0.113 13
AK202	0.491 41	0.540 50	0.113 04
PDF33-1161	0.491 34	0.540 53	0.113 00

由表 1 可见，AK200、AK201、AK202 样品 a 轴长分别为 0.491 58、0.491 52 和 0.491 41 nm，均大于标准卡片。AK200、AK201 样品 c 轴长分别为 0.540 70 和 0.540 71 nm，大于标准卡片，AK202 样品 c 轴长为 0.540 50 nm，小于标准卡片。AK200、AK201 样品晶胞体积分别为 0.113 16 nm^3 和 0.113 13 nm^3 ，略大于标准卡片；AK202 样品晶胞体积为 0.113 04 nm^3 ，接近于标准卡片 PDF33-1161 (a_0 为 4.913 4 nm， c_0 为 5.405 3 nm，晶胞体积为 0.113 nm^3)。3 件样品的晶胞体积参数接近于标准

卡片数据表明样品质量较好, 晶体结构内部类质同像替换较少 (Cohen and Sunner, 1958; 曹焘等, 2010)。

3.3 流体包裹体特征

AK200 样品中发育有大量的气液包裹体, 主要是原生包裹体, 成群密集分布, 由于该样品发生了明显的重结晶现象, 可推测其气液包裹体主要是在重结晶过程中形成的。包裹体相态主要为气液两相, 呈椭圆状、长条状、不规则状等, 大小在 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m} \times 13\ \mu\text{m}$ 之间 (图 6a、6b)。32 个包裹体测温结果显示, 均一温度在 $118.3 \sim 370.3\ ^\circ\text{C}$ 之间, 集中在 $290 \sim 299\ ^\circ\text{C}$ 之间, 冰点温度在 $-9.2 \sim -1.4\ ^\circ\text{C}$ 之间, 根据冰点温度计算出盐度在 $2.4\% \sim 13.1\%$ 之间, 相对集中在 5.0% 以上, 总体属于中高温-中低盐度流体。

AK201 样品中的气液包裹体沿愈合裂隙呈条带状或成群分布, 多为次生包裹体, 相态主要为气液两相和纯液相, 形态为长条状、椭圆状、不规则状

等, 大小一般在 $5\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m} \times 14\ \mu\text{m}$ 之间 (图 6c、6d), 30 个包裹体测量结果显示, 均一温度在 $152.4 \sim 258.6\ ^\circ\text{C}$ 之间 (存在少量亚稳态的包裹体, 导致部分均一温度数据偏小), 集中在 $240 \sim 259\ ^\circ\text{C}$ 之间, 冰点温度在 $-9.8 \sim -1.9\ ^\circ\text{C}$ 之间, 根据冰点温度计算出盐度在 $3.2\% \sim 13.7\%$ 之间, 相对集中在 5.0% 以上, 总体属于中温-中低盐度流体。

AK202 样品中的气液包裹体主要是次生包裹体 (气液比 $10\% \sim 25\%$), 沿愈合裂隙呈条带状分布, 在本视域下, 可见少量呈椭圆状、长柱状、不规则状、负晶形等包裹体分布, 大小一般在 $6\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m} \times 26\ \mu\text{m}$ 之间, 但大多视域下不可见 (图 6e、6f), 30 个包裹体测量结果显示, 均一温度在 $144.3 \sim 273.5\ ^\circ\text{C}$ 之间, 集中在 $210 \sim 249\ ^\circ\text{C}$ 之间, 冰点温度在 $-8.3 \sim -0.5\ ^\circ\text{C}$ 之间, 根据冰点温度计算出盐度在 $0.9\% \sim 12.0\%$ 之间, 相对集中在 $5.0\% \sim 7.9\%$ 之间, 总体属于中温-低盐度流体。

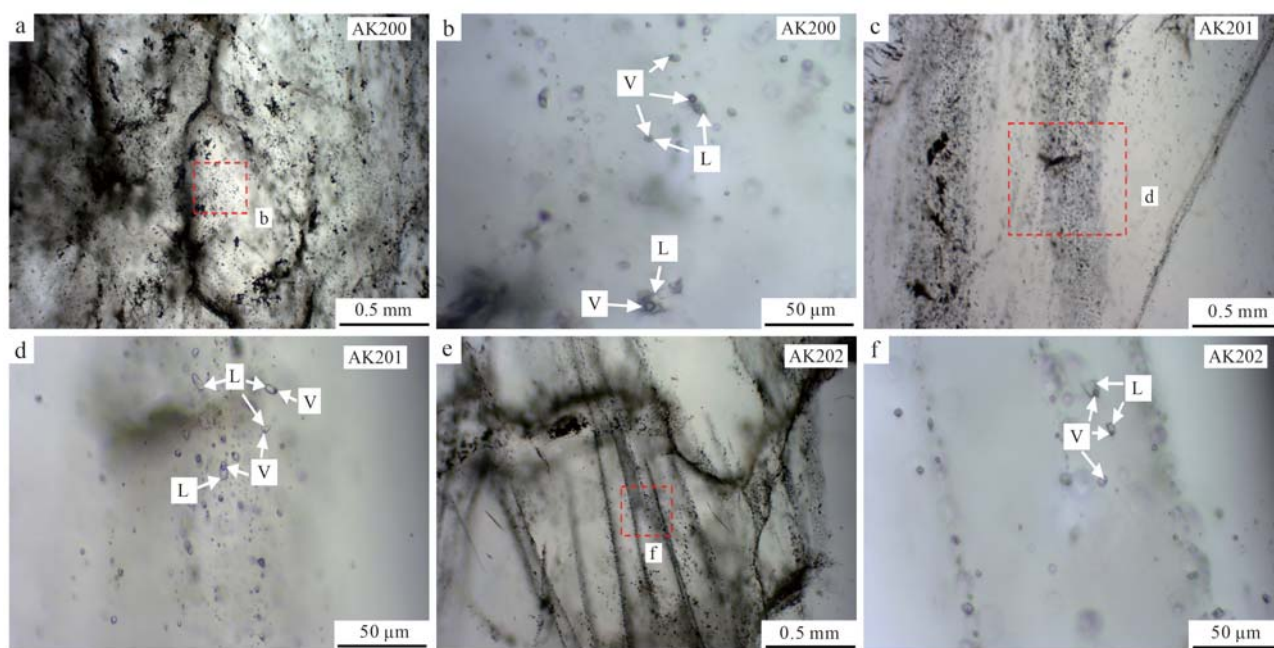


图6 南秦岭安康地区脉石英流体包裹体特征对比图

Fig. 6 Comparison of characteristics of fluid inclusions from vein quartz in Ankang area of South Qinling

3.4 提纯实验结果

提纯前后样品痕量杂质元素 ICP-OES 检测结果见表 2。由表 2 可以看出, AK200 样品中 13 种痕量杂质元素含量由原矿的 85.255×10^{-6} 降低至提纯后的 68.884×10^{-6} , 痕量杂质元素降低了 19.20% , SiO_2 纯度由原矿的 99.99147% 提升到 99.99311% ;

AK201 样品中 13 种痕量杂质元素含量由原矿的 33.064×10^{-6} 降低至 23.422×10^{-6} , 痕量杂质元素降低了 29.16% , SiO_2 纯度由原矿的 99.99669% 提升到 99.99766% ; AK202 样品中 13 种痕量杂质元素含量由原矿的 37.023×10^{-6} 降低至 14.227×10^{-6} , 痕量杂质元素降低了 61.57% , SiO_2 纯度由原矿的 99.99630%

表 2 南秦岭安康地区脉石英痕量杂质元素 ICP-OES 检测结果

Table 2 ICP-OES results of trace impurity elements in vein quartz in Ankang area of South Qinling Mountains

名称	$w_B/10^{-6}$														$w_B/\%$	
	Al	B	Li	Na	K	Ca	Mg	Ti	Fe	Mn	Cu	Cr	Ni	Total	SiO ₂	
AK200	11.122	0.215	0.407	44.684	6.805	14.630	0.933	4.886	1.280	0.191	0.100	0.000	0.000	85.255	99.991	47
AK200 *	7.976	0.097	0.624	47.526	5.528	2.285	0.164	4.264	0.308	0.016	0.085	0.011	0.000	68.884	99.993	11
AK201	10.862	0.081	1.038	10.848	2.094	5.514	0.418	0.435	0.656	0.988	0.028	0.103	0.000	33.064	99.996	69
AK201 *	8.496	0.029	1.378	8.594	0.587	0.201	0.374	3.489	0.214	0.005	0.052	0.000	0.004	23.422	99.997	66
AK202	11.080	0.094	0.786	6.020	1.858	6.336	1.179	2.584	5.777	0.046	0.999	0.264	0.000	37.023	99.996	30
AK202 *	5.147	0.039	0.882	5.181	0.589	0.000	0.034	1.170	0.385	0.002	0.718	0.034	0.047	14.227	99.998	58
NC4AF	8.418	0.007	0.310	0.303	0.110	0.737	0.055	0.949	0.124	0.005	0.020	0.018	0.000	11.055	99.998	89

* 为原矿经酸浸提纯工艺加工后的样品; NC4AF 为检测对比标准样品, 为挪威 The Quartz Corp 生产的 4N8 高纯石英砂。

提升到 99.998 58%。

表 3 是提纯后样品放射性元素的 ICP-MS 检测结果, 从中可以看出, 样品 AK200 中放射性元素 ²³²Th 和 ²³⁸U 含量分别由原矿的 $2.165\ 61\times 10^{-9}$ 和 $2.423\ 18\times 10^{-9}$ 降低至 $0.484\ 07\times 10^{-9}$ 和 $0.610\ 29\times 10^{-9}$, 样品 AK201 中放射性元素 ²³²Th 和 ²³⁸U 含量分别由原矿的 $4.326\ 38\times 10^{-9}$ 和 $1.492\ 03\times 10^{-9}$ 降低至 $0.342\ 10\times 10^{-9}$ 和 $0.467\ 45\times 10^{-9}$, AK202 样品中放射性元素 ²³²Th 和 ²³⁸U 含量分别由原矿的 $4.370\ 86\times 10^{-9}$ 和 $3.447\ 93\times 10^{-9}$ 降低至 $0.095\ 79\times 10^{-9}$ 和 $0.127\ 25\times 10^{-9}$ 。

表 3 南秦岭安康地区脉石英提纯加工样品放射性元素的 ICP-MS 检测结果

Table 3 ICP-MS results of radioactive elements in vein quartz purified and processed samples in Ankang area of South Qinling Mountains

名称	²³² Th	²³⁸ U
AK200	2.165 61	2.423 18
AK200 *	0.484 07	0.610 29
AK201	4.326 38	1.492 03
AK201 *	0.342 10	0.467 45
AK202	4.370 86	3.447 93
AK202 *	0.095 79	0.127 25

* 表示原矿经酸浸提纯工艺加工后的样品。

高纯石英应用领域广泛, 目前并没有统一的质量标准, 自然界天然存在的石英矿物原料含有较多的杂质, 一般都需要进行提纯加工才能满足高纯石英标准。我国学者认为高纯石英是 SiO₂ 纯度大于 99.9% 的石英系列产品的总称, 根据高纯石英原料提纯加工效果, 将其分为与高纯石英产品等级相对

应的 4 个等级(汪灵, 2021)。通常 Al、B、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Ti 等 13 种杂质元素的含量在一定程度上直接影响着高纯石英原料的质量优劣, 但却不是简单的线性对应关系。

根据高纯石英的产品分类和矿石原料品质要求, 本次实验 AK200 样品的矿石品质为高纯石英中等原料, 可加工 SiO₂ 纯度>99.99% (4N) 的高纯石英中端产品; AK201 样品的矿石品质为高纯石英上等原料, 可加工 SiO₂ 纯度>99.995% (4N5) 的高纯石英中高端产品; AK202 样品的矿石品质为高纯石英优质原料, 可加工 SiO₂ 纯度≥99.998% (4N8) 的高纯石英高端产品。根据对硅微粉高端产品放射性元素的质量要求, 即 Th<3×10⁻⁹, U<1×10⁻⁹, 这 3 件样品的 ²³²Th 和 ²³⁸U 含量均符合硅微粉放射性质量要求。

4 讨论

4.1 杂质矿物因素

高纯石英原料质量一般由结构构造、颜色、透明度、裂隙大小、消光现象等表征, 优质高纯石英原料多为乳白色块状, 矿物组成单一, 几乎全部由石英组成, 光泽度高, 晶粒完整且结晶度较好, 表面干净, 几乎没有可以充填杂质的大构造裂隙(王云月等, 2021)。

本次 3 个样品在偏光显微镜下可观测到裂隙, AK200 样品薄片裂隙较多, 同时可观测到裂隙中充填有较多的方解石以及铁质矿物, 与其提纯前后 ICP-OES 结果相吻合(Ca、Fe 元素的降低), AK201、AK202 样品肉眼几乎不可见其他杂质矿物; 根据 X 射线衍射反映的白云母物相, 结合提纯前后 ICP-

OES 检测结果(AI 元素的大量减少),推断 3 个样品中都可能含有少量的杂质矿物白云母。经过提纯实验,杂质矿物均可较好地去除,总体对 AK200、AK201、AK202 样品的质量影响较小。

4.2 流体包裹体因素

流体包裹体的数量、大小、分布状态、成分组成、形态特征等是影响高纯石英原料质量的重要因素。优质的高纯石英原料中流体包裹体一般数量少、体积小、分布范围小,在高温高压下易于爆裂粉碎,有利于提纯(Müller *et al.*, 2012)。

3 个样品提纯前均不同程度地含有气液包裹体,其成分主要为 H_2O 和 CO_2 , 均一温度为 $118.3 \sim 370.3^\circ C$, 盐度为 $0.9\% \sim 13.7\%$, 具有较为明显的变质热液特征。经过破碎、焙烧水淬等方法提纯之后,与挪威 4N8 高纯石英产品 NC4AF(图 7a)相比较可以看出,提纯后样品中的气液包裹体仍然较多(图 7b、7c、7d),少数石英颗粒中气液包裹体比较集中。

气液包裹体通常含有大量的水盐溶液,是 Na、K、Ca、Mg 等碱性杂质元素的重要来源(Haus *et al.*, 2012; 田青越, 2017),当温度降低时会析出石盐、钾盐等矿物。AK200 样品中含有大量气液包裹体,提纯前后 Na、K 元素减少量极为有限,提纯后的 Na、K 元素含量为 53.054×10^{-6} , 占总杂质含量的 77.02%, 可以判断出该样品中气液包裹体中可能以含 Na、K 元素为主,是影响石英质量的主要因素。AK201、AK202 样品也表现同样的特征,虽然 Na、K 元素含量相较 AK200 样品低,但是提纯前后并没有发生明显的降低,煅烧($1\ 000^\circ C$)水淬前后气液包裹体的数量同样没有发生较为明显的降低,提纯后的 Na、K 元素含量分别为 9.181×10^{-6} 、 5.77×10^{-6} , 分别占总杂质含量的 39.20%、40.56%, 因此判断,气液包裹体是影响 AK200、AK201、AK202 样品质量的重要因素。

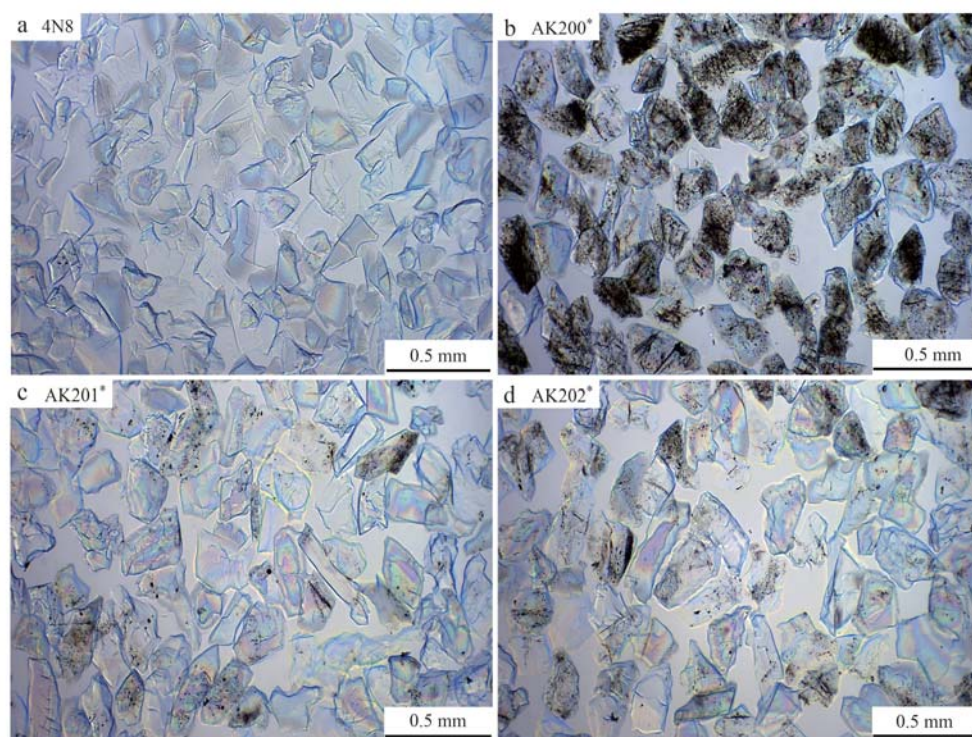


图 7 南秦岭安康地区脉石英提纯石英砂样的显微照片(单偏光)

Fig. 7 Microphotos of quartz sand samples purified by vein quartz in Ankang area of South Qinling

4.3 晶格杂质因素

高纯石英原料的质量通常受石英晶格中类质同像替换的影响,但在实际提纯过程中,对晶格杂质的去除较为困难。通过对石英晶胞参数的测定可以

反映类质同像替换发生的程度大小,其值越大表明发生类质同像替换现象越明显(曹烨等, 2010; 马超等, 2019)。天然形成的石英会有不同杂质元素进入石英晶格当中,在阴极射线下,会表现出不同的

颜色,杂质少的石英内部几乎不发光或者暗发光(崔源远等,2021)。结合晶胞参数值以及阴极发光结果,可以对石英中的晶格杂质有一定的认识。

AK200、AK201、AK202 样品的晶胞体积分别为 0.113 16、0.113 13 和 0.113 04 nm³,均略大于标准卡片 PDF33-1161,AK202 样品的晶胞参数更接近标准卡片参数。在阴极发光下,AK202 样品大部分区域几乎不发光,发生类质同像替换现象不明显,仅在晶界边缘位置出现 Al³⁺、Ti⁴⁺ 元素的蓝紫色特征光,结合其提纯前后 Al、Ti 元素含量下降明显,说明这两种元素大部分以杂质矿物的形式存在,而非晶格杂质,因此相对较容易去除。AK200、AK201 样品由于裂隙的发育,在阴极发光下,裂隙中多表现为杂质矿物的特征光,不易观察到其他元素类质同像替换 Si 元素所致的特征光,结合其提纯前后 Al、Ti 元素含量无明显下降,说明这两种元素可能以晶格杂质的形式存在,同时考虑到置换过程中为了保持电价平衡(Al³⁺→Si⁴⁺),还会在原子间引入部分 Na⁺、K⁺ 等电价补偿离子(Weil, 1984; Nesbitt and Young, 1984; Götze, 2009; 陈小丹等, 2011),也会存在部分 Na⁺、K⁺ 以晶格杂质元素的形式存在,这也是本地区 Na、K 杂质元素含量高的原因之一。

总体来看,晶格杂质是影响 AK200、AK201、AK202 样品质量的次要因素。结合 3 个样品对比,推断更多的裂隙会充填更多的杂质,如方解石、赤铁矿、云母等,在构造应力的影响下,也会进一步进入到石英晶格中,从而增加杂质去除的难度,影响石英原料的质量。

4.4 指示意义

前人在研究高纯石英原料(阿尔泰地区花岗伟晶岩)时认为成矿围岩、微量元素、稀土元素、Eu 异常等特征都可以作为判别高纯石英的标志(张晔等, 2010)。石英结晶时的流体性质和结晶后的后期改造也会影响高纯石英原料的质量。美国 Spruce Pine 地区的伟晶岩石英矿物中杂质含量少,很大程度上得益于高度分异演化的岩浆,使其所含杂质矿物相对较少(杨晓勇等, 2021);挪威的蓝晶石石英岩则是受后期重结晶的影响,石英晶格发生恢复,杂质元素向晶界进行迁移而形成的一种“自我净化”(Müller *et al.*, 2005),使得石英晶格中的杂质元素含量降低。成矿背景同样也是影响高纯石英原料质量的因素之一,全球范围内高纯石英矿产大多产于太古宙-元古宙黑云母片麻岩、花岗片麻岩、片岩等

古老变质岩系中,成矿物质来源受古生代-中生代花岗质岩浆活动控制,经历了长期而缓慢的变质过程,最后形成质量优异的高纯石英(王九一, 2021)。南秦岭安康地区强烈的岩浆活动及构造运动为变质作用提供热源,使得含水的火成岩和基底原岩释放出大量的水而形成变质热液(颜玲亚等, 2020),受温压条件变化的影响,过饱和的 SiO₂ 沿次级断裂、裂隙节理面及构造滑脱面充填形成脉石英矿。在 400~500℃ 的高温条件下形成的脉石英透明度高,含气液包裹体相对较少(田青越, 2017),南秦岭安康地区脉石英质量可能受其中高温(均一温度,即矿物形成温度的下限多在 250℃ 以上)成矿温度影响;也可能与该地区板块折返引起的重结晶和退变质有关(秦江锋, 2010),使得石英内部杂质元素向晶界进行迁移,形成该地区高纯度的脉石英矿。

5 结论

(1) 安康韩家沟、李家沟、兴坪等地 AK200、AK201、AK202 脉石英样品经提纯 SiO₂ 含量分别可达 99.993 11%、99.997 66%、99.998 58%,达到高纯石英原料质量要求。其中 AK202 样品的矿石品质为高纯石英优质原料,可加工 SiO₂ 纯度 ≥ 99.998% (4N8) 的高纯石英高端产品。

(2) 杂质矿物、流体包裹体、晶格杂质等因素对安康地区脉石英质量均产生不同程度影响,其中流体包裹体为主要影响因素(多含 Na、K 元素),晶格杂质次之(Al、Ti、Na、K 元素),杂质矿物影响最小。

(3) 南秦岭武当隆起西缘安康地区具备高纯石英原料产出的成矿地质条件,同时安康韩家沟、李家沟、兴坪等地的脉石英提纯结果表明该区具有较好的高纯石英原料找矿前景。

致谢 本文样品的前期处理和测试工作得到了中国地质科学院地质研究所宋玉财研究员、庄亮亮博士的大力帮助,石英提纯工作得到了汪灵教授团队的帮助与指导,在此表示感谢!同时,衷心感谢两位匿名审稿人给出的宝贵意见!

References

- Cohen A and Sumner G. 1958. Relationships among impurity contents, color centers and lattice constants in quartz[J]. *American Mineralogist*, 43(1~2): 58~68.

- Cao Ye, Li Shengrong, Zhang Huafeng, *et al.* 2010. Characteristics of cell parameters of pyrite and quartz and their geological significance at Shihu gold deposit in Western Hebei, North China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 29(2): 185~191(in Chinese with English abstract).
- Chen Junyuan, Liu Yanfei, Yan Lingya, *et al.* 2021. Research on development trend of strategic nonmetallic minerals such as graphite and fluorite[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 42(2): 287~296(in Chinese with English abstract).
- Chen Xiaodan, Chen Zhenyu, Cheng Yanbo, *et al.* 2011. Distribution and application of trace elements in hydrothermal quartz: Understanding and prospecting[J]. *Geological Review*, 57(5): 707~717(in Chinese with English abstract).
- Cui Yuanyuan, Zhu Peng, Shen Rui, *et al.* 2021. Relationship between quartz cathodoluminescence zone and trace elements in hydrothermal deposit[J]. *Mineral Resources and Geology*, 35(5): 897~900, 917(in Chinese with English abstract).
- Dang Chenping. 2014. Experimental Study of Processing 4N8 Standard Grade High-purity Quartz by Vein Quartz[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Götze J. 2009. Chemistry, textures and physical properties of quartz-geological interpretation and technical application[J]. *Mineralogical Magazine*, 73(4): 645~671.
- Götze J, Plötze M and Habermann D. 2001. Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz—A review[J]. *Mineralogy & Petrology*, 71(3): 225~250.
- Haus R, Prinz S and Priess C. 2012. Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 29~67.
- Larsen R B, Henderson I, Ihlen P M, *et al.* 2004. Distribution and petrogenetic behaviour of trace elements in granitic pegmatite quartz from South Norway [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147(5): 615~628.
- Lei Shaomin, Lin Min, Pei Zhenyu, *et al.* 2016. Occurrence and removal of mineral impurities in quartz[J]. *China Mining Magazine*, 25(6): 79~83(in Chinese with English abstract).
- Li Dingyuan, Hu Shaoxiang, Yang Jun, *et al.* 2008. Ore-controlling structure characteristics and prospecting direction of gold ore related to Yaolinghe Formation in Wudang area[J]. *Resources Environment Engineering*, (1): 1~5(in Chinese with English abstract).
- Ma Chao, Feng Ansheng, Liu Changmiao, *et al.* 2019. Mineralogical characteristics and progress in processing technology of raw materials of high purity quartz[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 39(6): 48~57(in Chinese with English abstract).
- Müller A, Ihlen P, Wanvik J E, *et al.* 2007. High-purity quartz mineralisation in kyanite quartzites, Norway[J]. *Mineralium Deposita*, 42(5): 523~535.
- Müller A, Wanvik J E and Ihlen P M. 2012. Petrological and chemical characterisation of high-purity quartz deposits with examples from Norway[J]. *Mineralogy and Petrology*, 65(3): 71~118.
- Müller A, Wanvik J E and Kronz A. 2005. Norwegian kyanite quartzites—potential resources of high purity quartz [J]. *Norges Geologiske Undersøkelse*, 39: 1~70.
- Nesbitt H W and Young G M. 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7): 1523~1534.
- Ning Honghui, Jin Haiyun, Xiao Baozhu, *et al.* 2016. Geological structural characteristics, ore-controlling and ore-prospecting direction of Wudang uplift in southern Qinling Mountains[J]. *Resources Environment Engineering*, 30(5): 686~691(in Chinese with English abstract).
- Qin Jiangfeng. 2010. Petrogenesis and Geodynamic Implications of the Late-Triassic Granitoids from the Qinling Orogenic Belt[D]. Xi'an: Northwest University(in Chinese with English abstract).
- Tian Qingyue. 2017. Crystal Chemical Characteristics of Vein Quartz and Its Relationship of Making High Purity Quartz[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Wang Jiuyi. 2021. Global high purity quartz deposits: Resources distribution and exploitation status[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 40(1): 131~141(in Chinese with English abstract).
- Wang Ling. 2019. Considerations on strategic non-metallic mineral resources[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 39(6): 1~7(in Chinese with English abstract).
- Wang Ling. 2021. Principles of Mineral Materials Science[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~640(in Chinese with English abstract).
- Wang Ling, Dang Chenping, Li Caixia, *et al.* 2014. Technology of high-purity quartz in China: Status quo and prospect[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(5): 267~273(in Chinese with English abstract).
- Wang Ling, Dang Chenping, Wang Yan, *et al.* 2012. A Process Method for Processing and Preparing 4N High-purity Quartz With vein Quartz as Raw Material [P]. Sichuan: CN102887520B(in Chinese with English abstract).
- Wang Ling, Li Caixia, Wang Yan, *et al.* 2013. Research on and application of the ICP detection technology for the quality of high-purity quartz[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 33(6): 1684~1688(in Chinese with English abstract).
- Wang Yunyue, Deng Yufeng, Zhan Jianhua, *et al.* 2021. Review on the research of characteristics and ore deposit genesis of high purity raw quartz[J]. *Geological Review*, 67(5): 1465~1477(in Chinese with English abstract).
- Wei Yuyan. 2015. Microstructure and Inclusion Characteristics of Vein Quartz and Its Relationship of Making High Purity Quartz[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology(in Chinese with English abstract).

abstract).

- Weil J A. 1984. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 10(4): 149~165.
- Wu Xiao. 2016. Selection and Evaluation of High Purity Quartz Materials and Purification Technology Research [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Xiong Kang. 2017. Research on Purification and Mechanism of Vein Quartz in Qichun HuBei [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Xu Lingang, Fu Xuerui, Ye Huishou, *et al.* 2021. Geochemical composition and paleoceanic environment of the Lower Cambrian black shale-hosted Qianjiaping vanadium deposit in the south Qinling Region[J]. *Earth Science Frontiers*, 29(1): 160~175 (in Chinese with English abstract).
- Yan Fenglin. 2009. Distribution properties and hosting conditions and purification methods of baneful impurity elements in quartz[J]. *Journal of Geology*, 33(3): 277~279 (in Chinese with English abstract).
- Yan Lingya, Gao Shuxue, Chen Zhengguo, *et al.* 2020. Types and metallogenic regularity of vein quartz deposit in China[J]. *China Non-metallic Minerals Industry*, (5): 10~14 (in Chinese with English abstract).
- Yang Xiaoyong, Sun Chao, Cao Jingya, *et al.* 2021. High purity quartz: Research progress and perspective review[J]. *Earth Science Frontiers*, 29(1): 231~244 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Dahu. 2016. Experimental Study of 5N High-purity Quartz Processing by Vein Quartz [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Zhang Ye and Chen Peirong. 2010. Characteristics of granitic pegmatite with high-purity quartz in Spruce Pine Region, USA and Altay Region of Xinjiang, China[J]. *Geological Journal of China Universities*, 16(4): 426~435 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Lele. 2015. Study on Purifying Preparation and Mechanism of Ultra-pure Quartz [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology (in Chinese with English abstract).
- 都: 成都理工大学.
- 李定远, 胡绍祥, 杨 军, 等. 2008. 武当地区与耀岭河组有关的金矿控矿构造特征及找矿方向[J]. *资源环境与工程*, (1): 1~5.
- 雷绍民, 林 敏, 裴振宇, 等. 2016. 石英中杂质矿物赋存状态及纯化研究[J]. *中国矿业*, 25(6): 79~83.
- 马 超, 冯安生, 刘长森, 等. 2019. 高纯石英原料矿物学特征与加工技术进展[J]. *矿产保护与利用*, 39(6): 48~57.
- 宁红辉, 金海云, 肖宝珠, 等. 2016. 南秦岭武当隆起构造特征、控矿作用及找矿方向[J]. *资源环境与工程*, 30(5): 686~691.
- 秦江锋. 2010. 秦岭造山带晚三叠世花岗岩类成因机制及深部动力学背景[D]. 西安: 西北大学.
- 田青越. 2017. 脉石英晶体化学特征及其与高纯石英提纯效果的关系[D]. 成都: 成都理工大学.
- 王九一. 2021. 全球高纯石英原料矿的资源分布与开发现状[J]. *岩石矿物学杂志*, 40(1): 131~141.
- 王云月, 邓宇峰, 詹建华, 等. 2021. 高纯石英原料特征和矿床成因研究现状综述[J]. *地质论评*, 67(5): 1465~1477.
- 汪 灵. 2019. 战略性非金属矿产的思考[J]. *矿产保护与利用*, 39(6): 1~7.
- 汪 灵. 2021. 矿物材料学原理[M]. 北京: 地质出版社, 1~640.
- 汪 灵, 党陈萍, 李彩侠, 等. 2014. 中国高纯石英技术现状与发展前景[J]. *地学前缘*, 21(5): 267~273.
- 汪 灵, 党陈萍, 王 艳, 等. 2012. 一种以脉石英为原料加工制备4N高纯石英的工艺方法[P]. 四川省: CN102887520B.
- 汪 灵, 李彩侠, 王 艳, 等. 2013. 高纯石英质量的 ICP 检测技术研究与应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 33(6): 1684~1688.
- 魏玉燕. 2015. 脉石英显微结构与包裹体特征及其与高纯石英加工提纯的关系[D]. 成都: 成都理工大学.
- 吴 道. 2016. 高纯石英原料选择评价及提纯工艺研究[D]. 绵阳: 西南科技大学.
- 熊 康. 2017. 湖北蕲春脉石英纯化及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学.
- 徐林刚, 付雪瑞, 叶会寿, 等. 2021. 南秦岭地区下寒武统黑色页岩赋存的千家坪大型钒矿地球化学特征及成矿环境[J]. *地学前缘*, 29(1): 160~175.
- 严奉林. 2009. 石英中有害杂质元素分布特征和赋存状态及提纯方法[J]. *地质学刊*, 33(3): 277~279.
- 颜玲亚, 高树学, 陈正国, 等. 2020. 我国脉石英矿床类型及成矿规律[J]. *中国非金属矿工业导刊*, (5): 10~14.
- 杨晓勇, 孙 超, 曹荆亚, 等. 2021. 高纯石英的研究进展及发展趋势[J]. *地学前缘*, 29(1): 231~244.
- 张大虎. 2016. 以脉石英为原料加工5N高纯石英的试验研究[D]. 成都: 成都理工大学.
- 张 晔, 陈培荣. 2010. 美国 Spruce Pine 与新疆阿尔泰地区高纯石英伟晶岩的对比研究[J]. *高校地质学报*, 16(4): 426~435.
- 钟乐乐. 2015. 超高纯石英纯化制备及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学.

附中文参考文献

- 曹 烨, 李胜荣, 张华峰, 等. 2010. 冀西石湖金矿黄铁矿和石英的晶胞参数特征及其地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 29(2): 185~191.
- 陈军元, 刘艳飞, 颜玲亚, 等. 2021. 石墨、萤石等战略非金属矿产发展趋势研究[J]. *地球学报*, 42(2): 287~296.
- 陈小丹, 陈振宇, 程彦博, 等. 2011. 热液石英中微量元素特征及应用: 认识与进展[J]. *地质论评*, 57(5): 707~717.
- 崔源远, 朱 鹏, 沈 瑞, 等. 2021. 热液矿床石英阴极发光环带与微量元素关系[J]. *矿产与地质*, 35(5): 897~900, 917.
- 党陈萍. 2014. 脉石英加工4N8标准级高纯石英试验研究[D]. 成