

# 印度北部某4N8级高纯石英原料研究及其对我国的找矿启示

王九一

(自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

**摘要:** 在直拉法控制单晶硅棒的过程中, 利用高纯石英砂制备的石英坩埚是必不可少的关键石英制品, 因而在光伏、半导体产业起着举足轻重的作用。我国石英坩埚产业所用的高纯石英砂绝大部分来自美国、印度等境外的高纯石英原料矿。分析境外矿石原料的杂质赋存状态, 开展提纯试验研究和资源评价, 对寻找我国石英坩埚级高纯石英原料矿具有重要启示和意义。本文采用多种研究方法对印度北部某优质高纯石英原料矿石开展了岩相分析、工艺矿物学和提纯试验研究, 结果表明, 矿石的石英晶体粒径均一, 内部纯净, 包裹体主要分布于晶体边缘, 面状包裹体稀少; 矿石的最主要脉石矿物是含铁白云母, 其次为铁氧化物、钛铁矿、锆石、独居石、磷钙钼石、金红石等, 这些脉石矿物主要分布于石英晶体之间。根据矿石的杂质赋存状态, 采用研磨分级-煅烧水淬-高梯度磁选-浮选-酸浸-氯化焙烧的提纯工艺, 制得了4N8级高纯石英砂(15种杂质元素总含量 $<20\times 10^{-6}$ ,  $\text{SiO}_2$ 纯度 $>99.998\%$ ); 通过与IOTA CG高纯石英砂的对比分析, 判定矿石制备的4N8级高纯石英砂可用作石英坩埚外层砂。本项研究实例对我国的找矿启示是: 高纯石英原料找矿应遵循资源评价先行的原则, 工艺矿物学研究和提纯试验在资源评价中不可或缺; 建议国家尽快建立统一的高纯石英分级分类标准, 将高纯石英原料矿列为独立矿种和战略性矿产资源, 制定统一的勘查规范; 要破解我国高纯石英原料找矿的难题, 突破光伏半导体产业用高纯石英严重依赖美国、印度等境外供应的困局, 需要矿产资源-高纯石英砂-石英制品-产业应用端的全产业链协同攻关。

**关键词:** 石英坩埚; 提纯试验; 高纯石英砂; 高纯石英原料矿; 找矿启示

中图分类号: P619.23<sup>3</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)01-0152-15

## Investigation on a 4N8 grade high purity quartz deposit from northern India: Implications for ore prospecting in China

WANG Jiu-yi

(MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Fused quartz crucible produced from high purity quartz (HPQ) sands is an essential material in which monocrystalline silicon ingot is grown by a process called the Czochralski process, and therefore plays an important role in solar photovoltaic cell and semiconductor industries. Almost all HPQ sands used for fused quartz crucible production in China come from overseas HPQ deposits in USA and India. Investigations on foreign HPQ ores with focus on impurities occurrences, beneficiation test, and resources potential evaluation are pivotal for HPQ deposits prospecting in China. In this study, I used a combination of multiple analytical techniques to conduct petrographic analysis, process mineralogical investigation and beneficiation test on a high purity quartz ore from northern India.

收稿日期: 2024-03-15; 接受日期: 2024-04-02; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 中国地质调查局地质矿产调查项目(DD20230365); 中央级公益性科研院所基本科研业务费项目(KK2110, KK2421)

作者简介: 王九一(1983-), 男, 副研究员, 从事战略性非金属矿床成矿规律研究, E-mail: wjyh@163.com。

网络首发时间: 2024-04-23; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.p.20240419.1901.002.html>

My efforts reveal that quartz crystals from the ore material are relatively equant in size and largely devoid of liquid-gas inclusions. The existing liquid-gas inclusion assemblages predominately occur along grain boundaries of quartz crystals, and diffusive inclusion assemblages are extremely rare. Identified gangue minerals, in order of frequency, are Fe-bearing muscovite, iron oxides, ilmenite, zircon, monazite, brabantite, rutile, and mainly embedded among quartz crystals. Based on the impurities occurrence features of the Indian HPQ ore, refinement flowsheet composed of crushing-grinding, sorting, calcination, water quenching, high gradient magnetic separation, flotation, acid leaching, and hot chlorination was carried out, and end products were verified as 4N8 grade HPQ sands (total concentrations of 15 trace elements  $< 20 \times 10^{-6}$ ,  $\text{SiO}_2$  content  $> 99.998\%$ ). By comparison with IOTA CG HPQ sands, the 4N8 grade HPQ sands extracted from the Indian HPQ ore were deemed to be used to produce outer layer of quartz crucible. Implications for HPQ ore prospecting in China deduced from this investigation practice on the Indian quartz-crucible-grade HPQ ore could be concluded as follows. Resources evaluation on potential HPQ ore in conjunction with process mineralogical study and beneficiation test is an essential prerequisite for deposits prospecting. Given the current political-economic environment, I recommend that the Chinese government designate the HPQ raw material as a unique mineral resource and enroll it on the National Strategic Mineral List. Subsequently, a general specification for HPQ ore exploration is needed with great urgency. In order to create domestic breakthrough on HPQ ore prospecting and resolve the dilemma that supply chain of HPQ sands used for solar and semiconductor industries relies heavily on USA and India, the domestic sections of HPQ deposits prospecting and exploration, HPQ sands extraction, HPQ products fabrication, and application end user should work collaboratively under the government organization and supervision.

**Key words:** quartz crucible; beneficiation test; high purity quartz sand; high purity quartz deposit; implication for ore prospecting

**Fund support:** China Geological Survey Grant (DD20230365); CAGS Research Funds (KK2110, KK2421)

在直拉法(Czochralski process)拉制单晶硅棒的生产过程中,石英坩埚是必不可少的关键石英制品(Zulehner, 1983)。单晶硅棒是由多晶硅料在石英坩埚中熔融为硅熔体后经过旋转提拉生长而成,将其切割后制成的硅片是光伏电池组件和半导体晶圆的核心基础材料(Hansen *et al.*, 1999; Lan *et al.*, 2009; Sabatino *et al.*, 2024)。依据气泡密度大小,石英坩埚可分为内外两层,外层为气泡复合层(也称不透明层),起到增强坩埚耐热性、维持机械稳定性的作用;内层为气泡空乏层(也称透明层),与拉制单晶硅的硅熔体接触(Brüning and Habegger, 1983; Hirsch *et al.*, 2020),其纯度和气泡密度均有严苛的要求。虽然石英坩埚在单晶硅片生产成本中的占比较低,但属于拉制单晶硅棒必需的消耗性材料,因而在光伏、半导体产业中起着至关重要的作用。

石英坩埚由高纯石英砂装载于石墨模具后、置于电弧炉中经过熔融成型后制得,其质量和性能受控于高纯石英砂的品质(Brown *et al.*, 1986; Huang *et al.*, 2005)。品质不合格的高纯石英砂会导致坩埚使用时间短、单晶硅的少子寿命低、无位错晶体生

长失败(Minami *et al.*, 2011; Warden *et al.*, 2023)。用来熔制石英坩埚的高纯石英砂一般由高纯石英原料矿的天然矿石经过一系列物理化学提纯后制得(Haus *et al.*, 2012; 王九一, 2021; 李育彪等, 2022; 汪灵, 2022; 张海啟等, 2022a; Wang *et al.*, 2022; Warden *et al.*, 2023)。由于高纯石英原料矿石含有晶格杂质、包裹体和脉石矿物等诸多类型杂质(Harben, 2002; Götze, 2009; Müller *et al.*, 2012; 郭文达等, 2019; 王九一, 2021; 杨晓勇等, 2022),这些杂质在提纯环节无法完全去除,因而残留在高纯石英砂中并最终进入石英坩埚制品,成为影响坩埚质量和性能的关键因素(Hendrickx, 2017)。在单晶硅生长的高温环境下,石英坩埚中的杂质除了促使坩埚出现析晶、软化变形、鼓包塌陷、黑点、漏硅等缺陷(Matthewson *et al.*, 1991; 金小宁等, 2012; Thorsen, 2016; Hendrickx, 2017),还会导致透明层气泡密度过大。透明层气泡在拉晶的高温环境下会受热膨胀,并且随着硅熔体侵蚀坩埚内壁,这些气泡逐渐接触到硅熔体而破裂,致使从坩埚内壁释放脱落的石英微颗粒和微气泡进入硅熔体,直接影响拉

晶成功率(Huang *et al.*, 1999; Minami *et al.*, 2011; Hansen, 2017; Lanterne *et al.*, 2017; Paulsen *et al.*, 2019; Sabatino *et al.*, 2024)。因此,基于高纯石英砂的品质是石英坩埚性能的决定性因素,保障石英坩埚级高纯石英砂的供应安全,关系到我国光伏、半导体产业的稳定健康发展,对维护我国经济、军事、科技、网络等领域的国家安全具有极其重要的战略意义(王九一, 2022)。

然而,全球能够生产石英坩埚级高纯石英砂的矿山极为稀缺,石英坩埚产业使用的绝大部分高纯石英砂依赖美国斯普鲁斯派恩的花岗伟晶岩(白岗岩)型高纯石英原料矿供给,而该矿山的矿业权由砂比科北美公司(Sibelco North America)和挪威石英股份(The Quartz Corp.)持有(王九一, 2021)。我国目前尚未发现规模大、品质稳定的石英坩埚级高纯石英原料,而且近年来我国光伏产业迅猛发展,光伏硅片的消费量急剧上涨,市场对石英坩埚的需求量也随之猛增,尤其是当前光伏电池组件正处于P型到N型的转型变革期,对石英坩埚的质量和产量提出了更高的要求。矿源稀缺叠加产业升级导致我国光伏、半导体产业必需的石英坩埚级高纯石英砂供应面临严峻的“卡脖子”资源困境。国内坩埚级高纯石英砂“一砂难求”,其价格已飙升至每吨数十万元,但仍供不应求。为了节约高纯石英砂用量,坩埚企业通常采用混合装料法生产,即将纯度略低的高纯石英砂用在坩埚外层,而将纯度最好、与硅熔体接触的高纯石英砂用在坩埚内层(Warden *et al.*, 2023),也因此有了坩埚内层砂、外层砂的名称、需求量、价格的区别。行业信息显示,国内目前所用的坩埚内层砂基本采用美国斯普鲁斯派恩矿山生产的4N8级IOTA CG高纯石英砂,而外层砂矿源主要来自印度、安哥拉、巴西等国。不过,由于坩埚外层砂的境外矿石来源复杂,质量稳定性波动大,加之高纯石英砂品质对石英坩埚性能、单晶硅生长的影响和控制机理研究不足、行业保密性强等因素,使得坩埚外层砂尚未形成统一的质量标准。在研究和应用实践中,需要分析不同矿源制备的高纯石英砂的特征,判定其用在石英坩埚内层或外层的可行性。

一般来说,高纯石英砂的品质取决于原料矿石的资源禀赋特征、杂质去除难易程度和提纯工艺技术,而杂质去除难易程度以及提纯工艺路线设计依赖于矿石中的杂质赋存状态,因此,研究美国、印度

等境外石英坩埚级高纯石英原料的杂质赋存状态,开展提纯试验研究,对制得的高纯石英砂开展对比分析,对寻找我国坩埚级高纯石英原料矿、破解光伏半导体行业在高纯石英资源领域面临的“卡脖子”困境具有重要启示和意义。但是,出于高纯石英行业保密性和技术门槛较高的缘故,目前国内外学术界尚未有美国、印度等地高纯石英原料的相关研究报道。近来,笔者从国内某供应商处获得了1件来自印度北部的高纯石英原料矿石。本文采用多种技术方法,对该矿石开展岩相分析、工艺矿物学和提纯试验研究,制备高纯石英砂,通过与IOTA CG高纯石英砂的对比分析,综合评估其用于石英坩埚的可行性。同时结合这一研究实例,对我国高纯石英原料的找矿工作提出建议,以期对破解国内高纯石英原料找矿难题、突破光伏半导体产业用高纯石英严重依赖美国和印度等境外供应的困局有所助益。

## 1 样品材料和实验方法

### 1.1 样品材料

研究的原料矿石样品来自印度北部某地,在本单位高纯石英资源评价实验室内编号记为YD-2。矿石为块状样,整块重约2 kg;矿石的石英颗粒边界清晰,属于高纯石英原料供应行业俗称的“印度鱼籽料”(图1)。出于行业保密性,矿石产地的具体坐标、构造条件、围岩性质、矿体特征,矿石类型以及矿床类型和规模、成矿背景等信息均不甚明晰。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理

首先对YD-2整块矿石进行前处理。为尽可能避免样品破碎时引入人为污染,将样品用高强度塑料薄膜层层包裹后,使用地质锤将其破碎成3块。一块用于磨制岩石薄片(图1b),一块用于提纯试验(图1c),一块留作副样备用。

#### 1.2.2 显微镜分析

为准确评价YD-2矿石的产业用途,设计有效的提纯试验流程,需要首先开展工艺矿物学研究,目的是了解矿石的杂质赋存状态和工艺矿物学特征,包括石英晶体粒径大小、嵌合程度、杂质矿物和包裹体类型及分布规律。研究手段主要为显微镜分析,使用的设备包括加装AxioCam 506 color显微镜相机的Zeiss AxioScope 5智能偏光显微镜以及配备了X射线

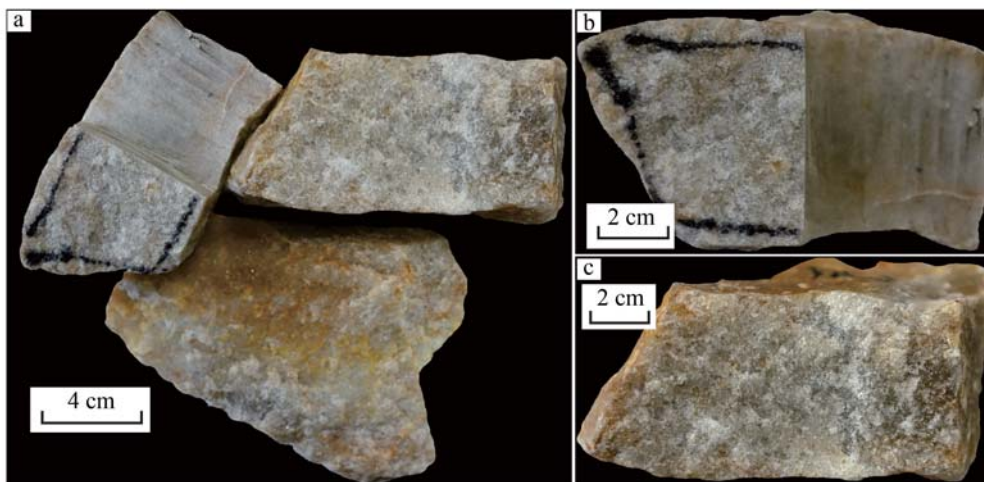


图 1 YD-2 高纯石英原料矿石手标本照片

Fig. 1 Hand sample photographs of YD-2 high purity quartz raw material

a—crushed raw chunks; b—chunk for thin section preparation; c—chunk for beneficiation test

能谱仪的 JEOL JSM-IT500 扫描电子显微镜。

### 1.2.3 提纯试验

根据 YD-2 矿石的杂质赋存状态和工艺矿物学特征,设计的实验室提纯工艺流程为研磨分级-煅烧水淬-高梯度磁选-浮选-酸浸-氯化焙烧(图 2)。需

要指出的是,在实验室提纯过程中,为了尽可能避免引入污染,使用的化学试剂均经过纯化器纯化,所用水均为超纯水系统制备的  $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  超纯水,所用设备材质均尽可能地避免带入杂质。具体实验流程及其原理如下。

样品预处理: 首先将用于提纯试验的块样(图 1c)浸泡在盛放 10% 稀盐酸的烧杯中,置于  $60^\circ\text{C}$  的加热板上加热 1 小时后取出,使用软毛刷仔细清理样品表面的黏土等附着物后,将块样放入电热干燥箱中烘干。

研磨分级: 在氧化锆陶瓷研钵中将矿石破碎成  $<2 \text{ cm}$  的碎块,将其置于行星磨机中研磨(球磨罐和研磨球为氧化锆材质)。由于熔制石英坩埚的高纯石英砂要求粒度控制在  $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$  的范围内,为此,使用标准尼龙筛分选出  $70 \sim 140$  目 ( $109 \sim 212 \mu\text{m}$ ) 的颗粒组分,用于之后的提纯流程。研磨分级目的是充分解离样品中的矿物,控制粒度。

煅烧水淬: 将研磨分级后的砂矿样置于实验用小型石英坩埚中,放入箱式炉中煅烧一定时间后,使用坩埚钳将石英坩埚快速取出,并迅速将矿样倾入盛放超纯水的聚四氟乙烯烧杯中进行水淬。煅烧水淬目的是利用石英晶体在高温下的相变规律,促使晶体沿裂隙和包裹体条带破裂,去除部分包裹体和脉石矿物杂质。

高梯度磁选: 采用周期式脉动高梯度磁选机,在一定磁场强度下对煅烧水淬后的产物进行磁选,

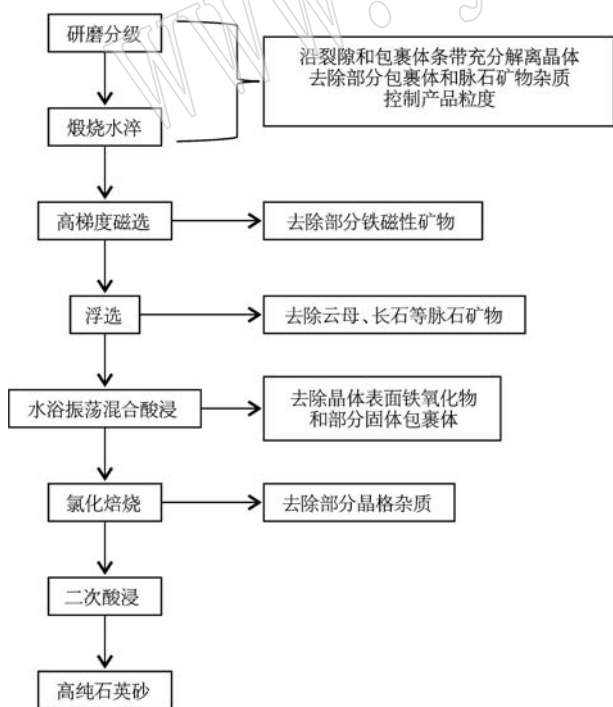


图 2 YD-2 矿石采用的提纯工艺流程及原理

Fig. 2 Beneficiation flowsheet applied on YD-2 ore material and the associated refinement principles

目的是去除部分强磁性矿物(如磁铁矿、磁赤铁矿)和弱磁性矿物(如赤铁矿、褐铁矿等)。

**浮选:**将磁选后的矿样置于 XFD-III 0.5L 单槽浮选机中,采用有氟有酸浮选法。保持矿浆浓度在 20%~30%,使用盐酸调整矿浆 pH 值,氢氟酸为活化剂,捕收剂选用胺类捕收剂。采用一次粗选、一次精选的方案进行浮选。浮选后的产物在浮选机中经过脱药处理后,置于电热干燥箱中 90℃ 烘干(图 3)。浮选目的是去除样品中的云母、长石、部分含铁矿物等杂质。

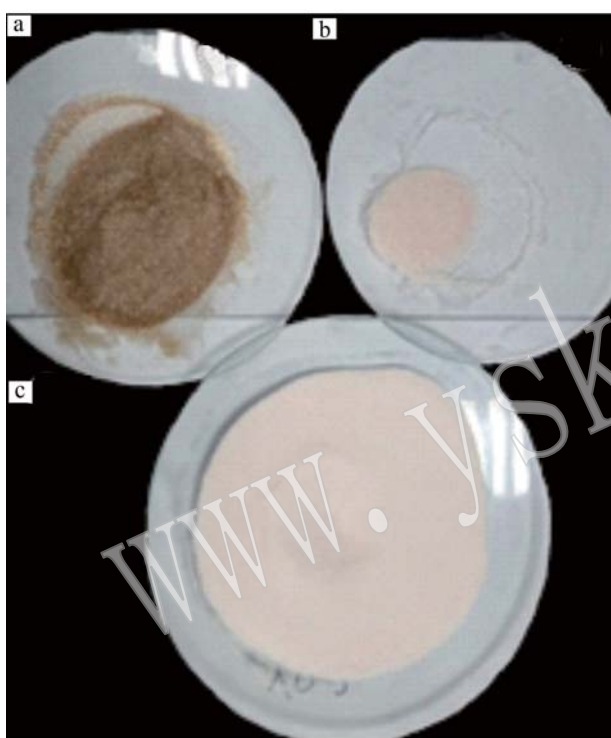


图 3 YD-2 矿石浮选尾砂及产物

Fig. 3 Flotation tailings and products of YD-2 ore material  
a—粗选尾砂; b—精选尾砂; c—浮选产物  
a—rougher flotation tailings; b—cleaning flotation tailings;  
c—final concentrates

**酸浸:**将浮选后的产物置于带密封塞的锥形聚四氟乙烯烧杯中,采用 HCl-HF 混合酸体系,在智能防腐振荡水浴器中进行水浴振荡混合酸浸处理。酸浸一方面可去除部分暴露在石英砂表面的铁氧化物和包裹体,另一方面沿晶体裂隙浸入内部,进一步除去晶体内部的脉石矿物和包裹体杂质。

**氯化焙烧:**将酸浸产物置于真空管式炉中,选用高纯(4N)固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为氯化剂,在 1 000℃ 下氯化焙烧 2 h,样品取出后经过水淬、再次酸浸、烘干制成高纯石英砂。氯化焙烧目的是尽可能地去除石

英晶体中的 Li、Na、K 等碱金属元素。

#### 1.2.4 元素测试

在超净实验室内,开展样品处理和杂质元素含量测试。采用超纯  $\text{HNO}_3$ -HF-王水体系消解原矿砂样及提纯各环节产物样品。在样品消解过程中,采用多种策略避免引入杂质污染,并且确保样品完全溶解且无样量损失。

使用 Agilent 5100 ICP-OES 和 Agilent 7900 ICP-MS 测试样品消解后溶液的杂质元素含量。为了开展与美国斯普鲁斯派恩高纯石英原料矿的 4N8 级高纯石英砂(IOTA CG)的对比分析,按照 IOTA CG 高纯石英砂的杂质元素种类,本次测试的元素包括 Al、B、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、P、Ti、Zn 等 15 种元素。

#### 1.2.5 对比分析

根据 YD-2 矿石制备的高纯石英砂的杂质元素含量、石英砂形貌、粒度、包裹体等特征,开展与 IOTA CG 高纯石英砂的对比分析,目的是探究 YD-2 矿石制备的高纯石英砂用于石英坩埚的可行性。

## 2 研究结果

### 2.1 矿石类型

高纯石英原料矿石的常见工业类型包括水晶、脉石英、花岗伟晶岩(汪灵, 2021)。印度 YD-2 矿石的特征与上述 3 种工业类型均有所差异。在外观特征上, YD-2 矿石表面粗糙,呈棕黄色、铁质浸染明显(图 1a),与结晶度高、透明度好的水晶迥异。与常见脉石英矿石不同的是, YD-2 矿石缺少玻璃、油脂光泽,且裂隙罕见。和常见花岗伟晶岩矿石不同的是, YD-2 矿石的石英含量很高,肉眼可见一些白云母矿物,而长石等其他矿物罕见(图 1b、1c)。因此,在无法获得更多矿床地质信息的情况下,初步判定 YD-2 的矿石类型类似于石英岩或细晶岩,可能属于一种新型高纯石英原料,而非常见的水晶、脉石英或花岗伟晶岩型高纯石英原料。

### 2.2 工艺矿物学特征

#### 2.2.1 石英晶体特征

偏光显微镜观察结果显示, YD-2 矿石的最主要矿物是石英(图 4),占比超过 90%,其次为少量的白云母。石英晶体呈颗粒状,边界清晰、较平直,大部分颗粒之间呈 120° 的三连点结构(图 4),指示静态重结晶特征(Passchier and Trouw, 2005)。晶体粒径较

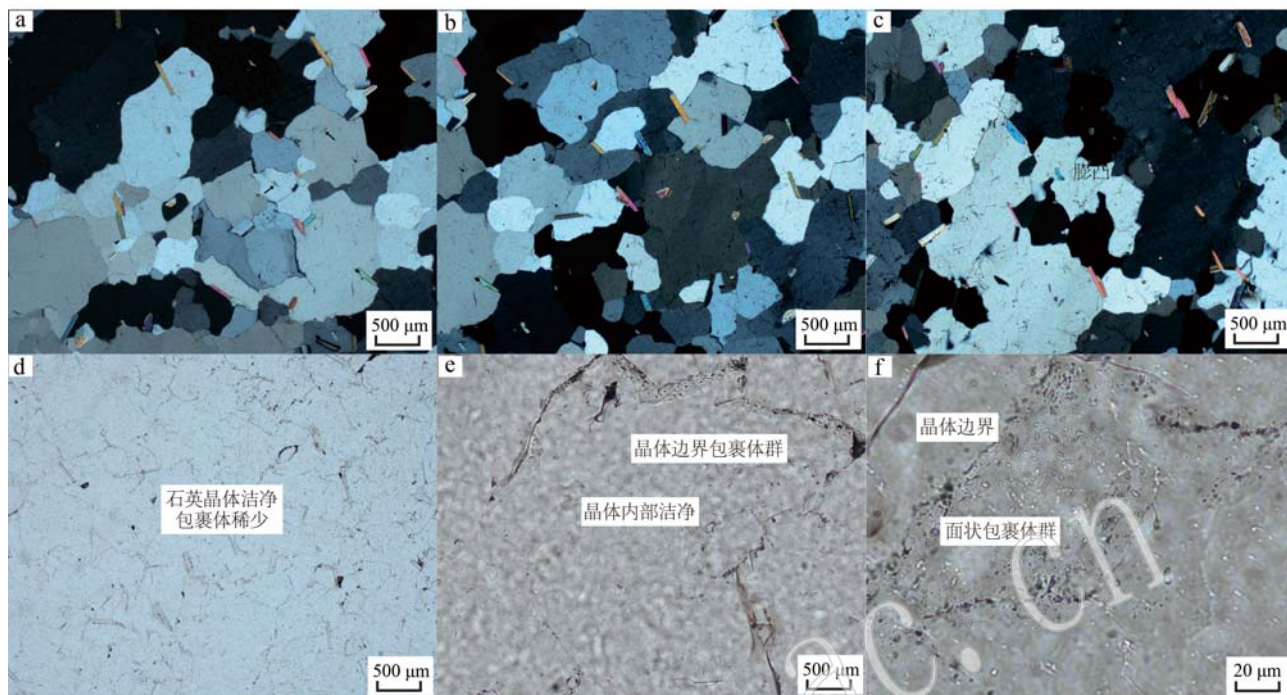


图4 YD-2 矿石的嵌布粒度和包裹体特征(a~c—正交偏光; d—单偏光; e~f—明场)

Fig. 4 Microphotographs of grains and inclusions of YD-2 ore material (a~c—cross-polarized light; d—plane-polarized light; e~f—bright light)

a—矿石中的颗粒状石英晶体, 箭头指示嵌于石英晶体内部的白云母颗粒; b—石英晶体中的微弱波状消光现象; c—少量石英晶体的膨凸特征; d—矿石的绝大部分石英晶体内部包裹体稀少; e—洁净石英晶体边界的包裹体群; f—少量含面状包裹体群的石英晶体  
a—granular quartz crystals of the YD-2 ore material, black arrows indicate muscovite grains embedded within quartz crystals; b—weak undulose extinction observed in quartz crystals; c—minor quartz grains showing bulging recrystallization; d—most quartz crystals are devoid of inclusion impurities; e—inclusion assemblages situated along quartz crystals boundaries; f—diffusive inclusion assemblages occur within rare quartz crystal interior

大, 分布于 0.1~2.0 mm 之间, 平均粒径约 0.5 mm, 大小较均一(图 4a~4c)。颗粒晶型完整, 晶体内部裂隙不发育。在少量晶体中可观察到微弱的波状消光(图 4b)和膨凸(图 4c)等动态重结晶特征(纪沫等, 2008), 但亚晶旋转和晶体边界迁移等特征罕见(Mancktelow and Pennacchioni, 2004), 并且晶体的“白齿”嵌合、定向排列等常见动态重结晶现象不显著(Müller *et al.*, 2012)。这些特征表明, YD-2 矿石经历了一定程度的静态重结晶作用, 而动态重结晶和后期流体改造作用不显著。

由于 YD-2 矿石的石英晶体边界清晰、颗粒较大、粒径均一, 且动态重结晶作用较弱(图 4a~4c), 因此矿石中矿物易于分离, 解离度好。此外, 不同于通常极难破碎研磨的脉石英矿石, YD-2 矿石的破碎和研磨均极为容易, 也为矿石中矿物易于分离的规律提供了佐证。

### 2.2.2 脉石矿物

通过光学显微镜观察和扫描电镜分析, 按照含量由高到低统计, YD-2 矿石的脉石矿物主要有含铁

白云母、铁氧化物、独居石、钛铁矿、锆石、磷钙钼石、金红石(图 4、图 5), 其中, 含铁白云母是最主要的杂质矿物, 与矿石手标本的观察结果一致(图 1)。此外, 在矿石中还发现了少量的绿泥石、高岭石、磷钇矿、黄铁矿等矿物(图 5)。这些杂质矿物含有 K、Al、Fe、Ti、Na、P 以及 Zr、Ce、La、Y 等稀有、稀土金属元素, 其在矿石中的含量和分布特征, 对提纯试验效果和制备的石英砂纯度具有关键影响, 因而需要在选矿提纯环节尽可能地去除这些杂质矿物。

绝大部分脉石矿物分布在石英晶体之间, 但也有少量微小矿物颗粒嵌于石英晶体内部(图 4、图 5)。含铁白云母在正交偏光下具有鲜艳干涉色, 呈长条状、板状、椭圆状、颗粒状, 以长条状和板状为主(图 4a~4c、图 5), 粒径分布于 50 μm~0.5 mm, 平均粒径约 0.15 mm; 绝大部分含铁白云母位于石英晶体之间, 微量颗粒状白云母嵌于石英晶体内部(图 4a)。铁氧化物常呈颗粒集合体, 基本分布于石英晶体颗粒间(图 5c~5d); 独居石一般小于 5 μm, 呈线状分布于石英晶体之间(图 5e)或颗粒状嵌于石英

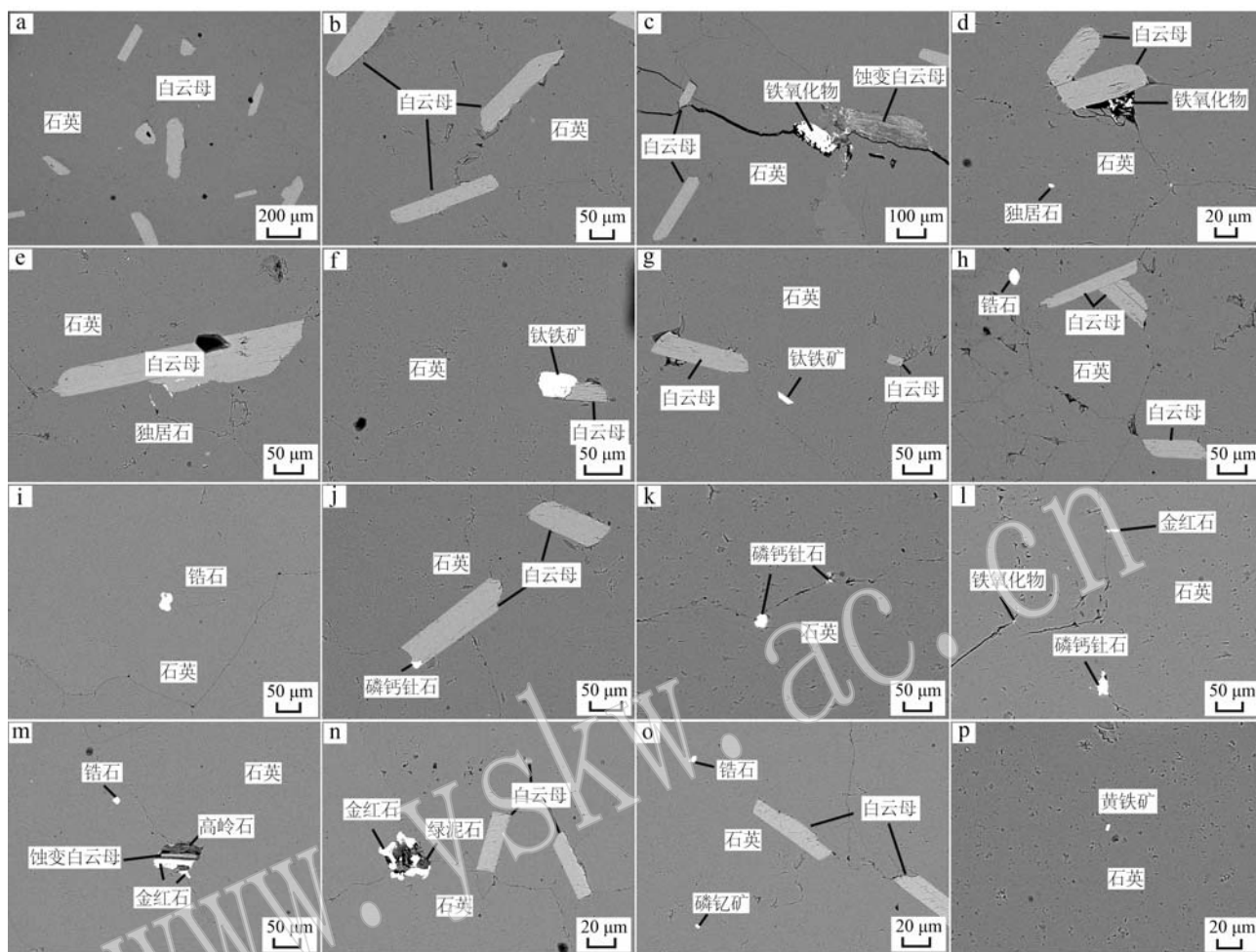


图5 YD-2矿石的脉石矿物类型及分布特征

Fig. 5 Feature and pattern of gangue minerals in YD-2 ore material

a、b—白云母；c—铁氧化物；d、e—独居石；f、g—钛铁矿；h、i—锆石；j、k—磷钙钼石；l、n—金红石、高岭石、绿泥石；  
O—磷钇矿；P—黄铁矿

a, b—muscovite; c—iron oxides; d, e—monazites; f, g—ilmenite; h, i—zircon; j, k—brabantite; l, n—rutile, kaolinite, chlorite;  
O—xenotime; P—pyrite

晶体内部(图5d);钛铁矿和锆石粒径分布于5~50 μm,平均10 μm,一般分布于石英晶体边界,但也有微量颗粒嵌于石英晶体内(图5f~5i);磷钙钼石和金红石均发现于石英晶体之间(图5j~5m);高岭石和绿泥石与金红石、蚀变白云母共生,为云母类矿物蚀变产物(图5m~5n);磷钇矿和黄铁矿颗粒微小,含量极小,粒径均小于5 μm,嵌于石英晶体内(图5o~5p)。

一般而言,分布于石英晶体颗粒之间的脉石矿物,在提纯过程中易于解离暴露,去除难度低。但是,嵌于石英晶体内部的脉石矿物,如果在提纯时无法充分解离暴露,则不易除去,从而残留在最终制备

的石英砂颗粒中,影响石英砂及其制品的纯度和性能。基于此,YD-2矿石的脉石矿物类型和分布特征表明,位于石英晶体之间的杂质矿物应该可以去除,例如绝大部分含铁白云母、铁氧化物等;但嵌于石英晶体内部的少量含铁白云母、钛铁矿、独居石等,可能会残留在提纯制备的石英砂中。

### 2.2.3 石英的包裹体特征

偏光显微镜观察结果显示,YD-2矿石的石英晶体中包裹体稀少(图4d~4f)。在低倍物镜视域中,矿石中的石英晶体透光性好,内部“洁净”,灰色包裹体群罕见(图4d);高倍物镜观察发现绝大部分石英晶体的包裹体分布在晶体边界,而晶体内部纯净,没

有线状、条带状包裹体群(图 4e);不过,少量石英晶体内部也发现了由弥漫性包裹体组成的面状包裹体群(图 4f)。晶体边界和内部的包裹体群由微小的微米级、亚微米级包裹体组成,多为气液相包裹体,形态不规则,呈椭球状、蠕虫状,大小一般小于 5  $\mu\text{m}$ (图 4f)。

位于石英晶体边界的包裹体在提纯过程中容易暴露,去除难度低;而弥漫状散布于石英晶体内部的面状包裹体群在提纯时如果无法充分暴露,则不易去除,成为提纯后石英砂中的残留杂质。石英晶体的包裹体通常含有 Na、K、Li、Ca、Mg 等碱金属和碱土金属元素(Götze *et al.*, 2021),并且会导致石英坩埚中的气泡密度过高(Hansen, 2017)。YD-2 矿石的石英晶体纯净,包裹体稀少且主要分布在晶体边缘,含有面状包裹体群的晶体更为少见,这些特征表明矿石中石英晶体的绝大部分包裹体杂质易于通过提纯工艺除去,矿石制备的石英砂在熔制石英坩埚时有利于降低坩埚的气泡密度,增强坩埚的性能。

### 2.3 元素组成特征

ICP-OES 和 ICP-MS 的元素含量测试数据显示, YD-2 矿石提纯后制备的石英砂的 15 种杂质总量小于  $20 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiO}_2$  纯度  $>99.998\%$ ),属于 4N8 级高纯石英砂(表 1、图 6)。

表 1 YD-2 矿石各提纯环节产物的杂质元素含量检测结果  
Table 1 Trace element concentrations of quartz sands produced during stepwise beneficiation processes

名称	YD-2-A	YD-2-B	YD-2-C	YD-2-D	IOTA-CG
Al	7 855.563	135.941	7.953	7.060	14
B	2.281	0.441	<0.188	<0.186	<0.1
Ca	13.971	4.383	1.523	1.254	0.6
Cr	5.194	0.558	0.034	0.004	0.007
Cu	0.367	0.202	0.101	0.082	0.019
Fe	1 171.363	105.945	3.910	1.410	0.3
K	3 801.003	37.422	0.615	0.390	0.7
Li	0.404	0.272	0.251	0.153	0.5
Mg	268.022	3.792	0.091	0.047	0.04
Mn	2.720	0.304	0.071	0.039	0.029
Na	500.269	7.305	2.881	1.031	1.0
Ni	0.300	0.152	0.005	0.011	0.001
P	10.698	8.263	0.425	<0.425	0.1
Ti	382.249	24.301	8.703	8.129	1.2
Zn	0.482	0.041	0.012	0.006	0.01
杂质元素总量	14 014.888	329.321	26.576	19.616	18.506
$\text{SiO}_2$ 纯度(%)	98.599	99.967	99.997	99.998	99.998

注:杂质元素含量单位为  $\times 10^{-6}$ ; YD-2-A 为原矿砂样, YD-2-B 为煅烧水淬-磁选-浮选产物, YD-2-C 为酸浸产物, YD-2-D 为氯化焙烧-二次酸浸产物;实验样品粒度为 70~140 目(109~212  $\mu\text{m}$ )。

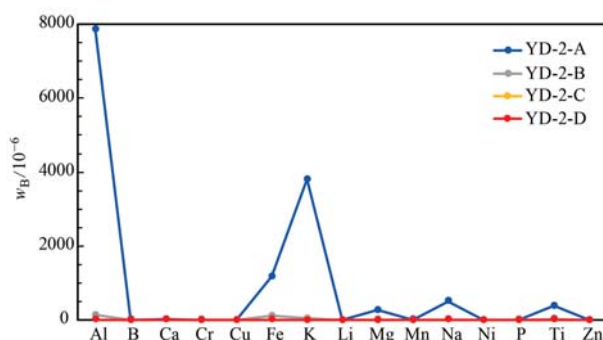


图 6 YD-2 矿石在提纯过程中石英砂的杂质元素含量变化  
Fig. 6 Gradual reduction in trace element concentrations of quartz sand products during stepwise beneficiation processes of YD-2 ore material

YD-2-A—原矿砂样; YD-2-B—煅烧水淬-磁选-浮选产物; YD-2-C—酸浸产物; YD-2-D—氯化焙烧-二次酸浸产物  
YD-2-A—raw material; YD-2-B—product of calcination water quenching, high gradient magnetic separation, and flotation; YD-2-C—acid leaching product; YD-2-D—product of hot chlorination and subsequent acid leaching

在提纯过程中,不同提纯环节砂样的杂质元素含量呈现有规律的降低趋势(表 1、图 6)。原矿砂样的杂质元素主要为 Al、K、Fe、Na、Ti、Mg,杂质总量超过  $14\ 000 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiO}_2$  纯度 98.599%)。其中, Al、K、Fe 含量均超过  $1\ 000 \times 10^{-6}$ (表 1),与矿石的主要脉石矿物为含铁白云母和铁氧化物(图 4、图 5)是一致的。Ti 含量过高则主要反映了矿石中常见钛铁矿杂质矿物; Na 和 Mg 含量过高则主要代表了石英晶体中的包裹体杂质贡献(图 4d~4f)。

经过煅烧水淬-磁选-浮选后,砂矿样的杂质总量降至  $329.321 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiO}_2$  纯度 99.967%), Al、K、Fe、Na、Ti、Mg 等元素均大幅降低(图 6),说明这些提纯流程去除了矿石中的大部分含铁白云母、钛铁矿、铁氧化物和包裹体群等杂质(图 4、图 5)。

经过混合酸浸后,砂矿样的杂质总量降低到  $26.576 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiO}_2$  纯度 99.997%),达到了 4N7 级高纯石英砂的标准。其中, Al 含量大幅降低至  $7.953 \times 10^{-6}$ , Fe 含量降至  $3.910 \times 10^{-6}$ , Na 含量降至  $2.881 \times 10^{-6}$ , K 含量降至  $0.615 \times 10^{-6}$ , Li 含量降至  $0.251 \times 10^{-6}$ , Ti 含量降至  $8.703 \times 10^{-6}$ (表 1),说明混合酸浸过程可能沿着石英晶体裂隙浸入晶体内部,去除了部分嵌在晶体内部的白云母、钛铁矿以及包裹体群等杂质。

砂矿样在氯化焙烧-二次混合酸浸后,杂质总量进一步降至  $19.616 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiO}_2$  纯度 99.998%),属于 4N8 级高纯石英砂(表 1)。主要杂质元素 Al、Fe、Ti、



Na、Li、K 含量在此过程中均有所降低,尤其是 Li、Na、K 这 3 种元素含量之和从之前的  $3.747 \times 10^{-6}$  降至  $1.574 \times 10^{-6}$ ,表明氯化焙烧去除了一定的晶格碱金属杂质元素。Ti 含量降至  $8.129 \times 10^{-6}$ ,降幅不高,而 Fe 含量则降至  $1.410 \times 10^{-6}$ ,可能说明二次酸浸进一步去除了之前提纯环节没有去除的少量钛铁矿杂质,但由于 Ti 含量降幅不高,表明这部分 Ti 元素可能主要赋存于石英晶格中,因其对氯化气氛呈现惰性而在氯化焙烧环节难以去除 (Manukyan and Martirosyan, 2003)。

## 2.4 对比分析讨论

### 2.4.1 元素含量对比

印度 YD-2 矿石制备的 4N8 级 YD-2-D 高纯石英砂与美国斯普鲁斯派恩矿山生产的 4N8 级 IOTA CG 高纯石英砂在元素含量特征上存在一定差异 (表 1)。在 15 种杂质元素中,含量差异明显的元素主要是 Al、Ti、Fe、Ca、Li、K (图 7)。

YD-2-D 石英砂的 Al 含量为  $7.060 \times 10^{-6}$ ,大幅低于 IOTA-CG 石英砂的 Al 元素含量 ( $14 \times 10^{-6}$ );对石英坩埚性能具有关键影响作用的碱金属元素 Li、Na、K 含量均达到或优于 IOTA-CG 石英砂的 Li、Na、K 含量 (图 7)。

YD-2-D 石英砂的 Ti、Fe、Ca 等元素含量高于 IOTA-CG 石英砂 (图 7)。其中, Ti 元素含量超过  $8 \times 10^{-6}$ ,高于 IOTA-CG 石英砂的 Ti 元素含量 ( $1.2 \times 10^{-6}$ ); Fe 和 Ca 元素含量也超过  $1 \times 10^{-6}$ ,超出 IOTA-CG 石英砂的 Fe 元素 ( $0.3 \times 10^{-6}$ ) 和 Ca 元素含量 ( $0.6 \times 10^{-6}$ )。过高的 Fe 元素可能来源于嵌入石英晶体内部、难以去除的钛铁矿颗粒 (图 5) 或酸浸中没有得

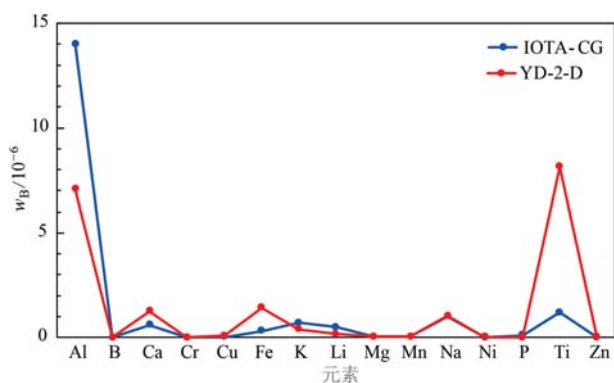


图 7 YD-2-D 高纯石英砂与 IOTA-CG 高纯石英砂的杂质元素含量对比

Fig. 7 Comparison in trace element contents between YD-2-D and IOTA-CG high purity quartz sands

到充分除去的含铁矿物杂质 (二次酸浸时 Fe 含量降幅显著)。改进提纯工艺参数后,有可能进一步降低 Fe 的含量。

### 2.4.2 包裹体特征对比

YD-2-D 高纯石英砂的包裹体特征与 IOTA CG 高纯石英砂高度相似 (图 8)。不同视域下石英砂的光学特征表明, YD-2-D 与 IOTA CG 石英砂的形貌一致,呈棱角状,并且粒径相似,均含有少量残留面状包裹体群的石英砂颗粒,罕见含有线状或带状包裹体群的石英砂颗粒 (图 8)。不过,在 YD-2-D 石英砂中,残留面状包裹体群的石英砂颗粒相对更少 (图 8b),与 YD-2 矿石岩石薄片观察到的石英晶体内部包裹体稀少 (图 4d~4f) 的特征是一致的。

此外,现有研究表明石英晶体的 Li、Na、K 主要赋存于晶格间隙和包裹体中 (Götze *et al.*, 2021)。YD-2-D 石英砂中 Li、Na、K 等元素的含量低于 IOTA CG 石英砂,从另一方面也印证其包裹体更为稀少的特征。

### 2.4.3 讨论

在石英坩埚生长单晶硅的高温环境中,不同杂质元素对坩埚性能和单晶硅质量的影响不同,不过目前学术界在此领域的研究还较为有限 (Warden *et al.*, 2023)。根据现有认识,在单晶硅拉晶时,石英坩埚内不同杂质元素扩散速度和渗透系数不同 (Cherniak, 2010)。例如, Li、Na、K 等碱金属元素扩散和渗透很快,而 Ca 元素扩散渗透速率远低于碱金属元素 (Verhoogen, 1952; Pankrath and Flörke, 1994); Al 元素扩散速度和渗透系数极低 (Tailby *et al.*, 2018),但影响坩埚的粘度和硬度 (Yamahara *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2016),其元素含量不能过高,也不能过低 (据行业内部交流,石英坩埚级高纯石英砂 Al 元素含量在  $10 \times 10^{-6}$  左右最佳); Ti 元素的扩散渗透同样极为缓慢,甚至低于 Al 元素的扩散渗透系数 (Cherniak *et al.*, 2007); Fe 属于过渡金属元素,扩散和渗透到硅熔体后会影 响单晶硅的电子特性 (Thorsen, 2016; Warden *et al.*, 2023),其扩散系数与 Ca 元素类似,同样扩散渗透速率较为有限 (Austreid, 2020)。需要指出的是,在拉制单晶硅棒时,杂质元素在石英坩埚内的渗透厚度、渗透到硅熔体所需时间还缺乏精确的数据,也是制约坩埚外层砂质量标准尚未取得统一的原因之一。

一些研究指出,高纯石英砂中的残留包裹体杂质容易诱使石英坩埚生成气泡,从而影响石英坩埚

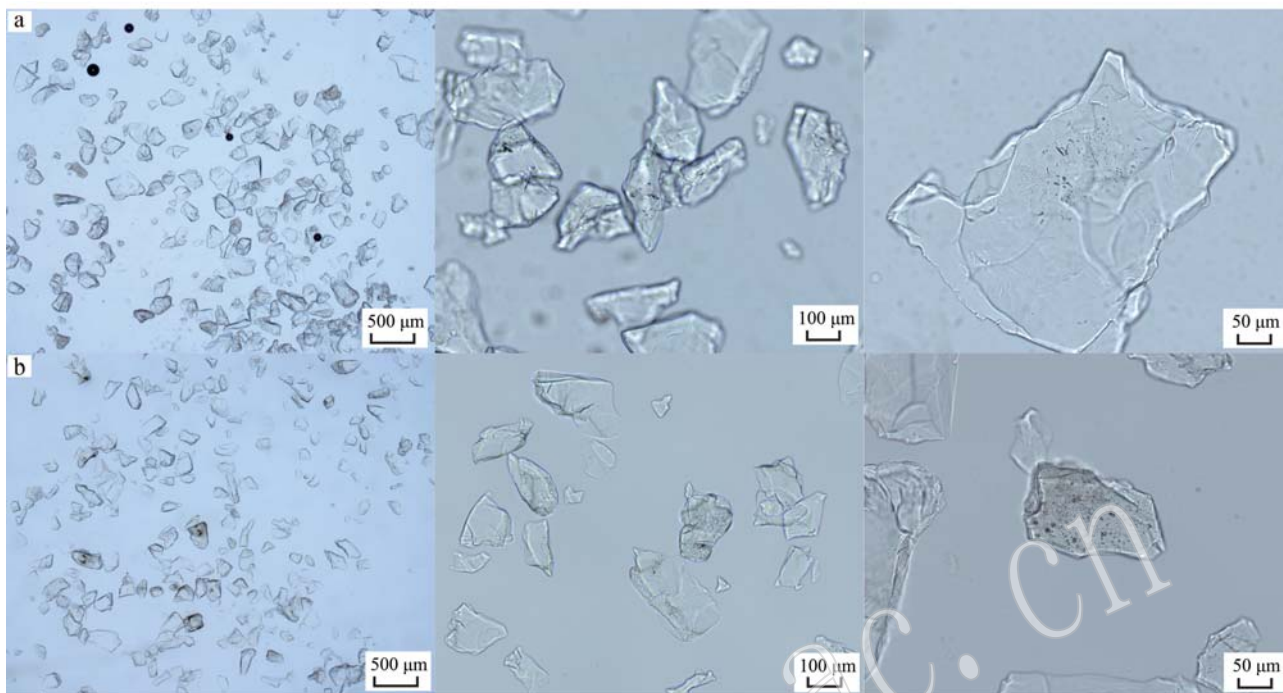


图 8 YD-2-D 高纯石英砂与 IOTA CG 高纯石英砂在不同视域下的光学特征对比

Fig. 8 Comparison in optical features under varied magnification between YD-2-D and IOTA CG high purity quartz sands

a—IOTA-CG 高纯石英砂; b—YD-2-D 高纯石英砂

a—IOTA-CG high purity quartz sands; b—YD-2-D high purity quartz sands

的性能和单晶硅生长的成功率 (Huang *et al.*, 1999; Minami *et al.*, 2011; Hansen, 2017; Paulsen *et al.*, 2019)。在实践中,许多提纯生产石英砂的企业也采用反复制备小尺寸石英坩埚、检验坩埚是否有透明层的方式来判断其生产的石英砂能否用于熔制石英坩埚。然而,目前有关高纯石英砂的包裹体与石英坩埚的气泡密度之间的联系和生成机理尚不甚清晰,研究较为薄弱。

基于上述石英坩埚的杂质元素扩散和气泡生成的控制机理,综合考虑杂质元素含量和包裹体特征,认为印度 YD-2 矿石制备的高纯石英砂可用于石英坩埚外层砂,原因包含以下两个方面。第一,虽然印度 YD-2 矿石制备的高纯石英砂达到了 4N8 级,并且 Al、Li、Na、K 等关键元素的含量较低,但是,制备的高纯石英砂中 Ti、Fe、Ca 元素含量过高,用于石英坩埚内层砂、与拉制单晶硅的硅熔体直接接触,可能导致坩埚性能不合格、无位错单晶硅生长失败,然而这些元素在高温下扩散和渗透速度有限,为其用于坩埚外层砂提供了可行性。第二,印度 YD-2 矿石的石英晶体中包裹体稀少,提纯后制备的 4N8 级高纯石英砂中包裹体杂质比 IOTA CG 高纯石英砂更少,理

论上有助于降低石英坩埚的气泡密度,为其用于坩埚外层砂提供了另一重要支撑。此外,依据供应商反馈信息,针对印度 YD-2 原料开展的高纯石英砂中试生产和石英坩埚制品验证,也表明该原料矿石制备的高纯石英砂可用作坩埚外层砂,从应用端佐证了本文的研究结论。

### 3 找矿启示

我国高纯石英原料的地质调查和找矿勘查起步较晚,近年来取得了一定进展。早期研究认为提纯工艺是制备高纯石英砂的关键,但随后发现由于矿石杂质赋存状态决定了提纯后高纯石英砂的质量和终端用途(汪灵等, 2014; 郭文达等, 2019; 王九一, 2021; 汪灵, 2022; 杨晓勇等, 2022),亦即形成于特定成矿地质背景下的高纯石英原料的资源禀赋特征是能否制备高纯石英的决定性因素。因此,中国地质调查局、中国建筑材料工业地质勘查中心等单位近年来部署开展了一系列围绕脉石英和花岗伟晶岩型高纯石英原料的地质调查和资源评价工作,在河南(王安书等, 2022; 张海放等, 2022b; 赵金洲等,

2022)、新疆(张海啟等, 2022c)、陕西(田冲等, 2022)、安徽(李光惠等, 2020; Xia *et al.*, 2023)、湖北(Wang *et al.*, 2022; 谢泽丰等, 2022)、江西(郑伟等, 2023)、四川等地取得了新发现。但是,目前国内仍然尚未发现规模大、品质稳定的石英坩埚级高纯石英原料矿,尤其是坩埚内层砂依旧完全依赖美国斯普鲁斯派恩矿山供给,而外层砂的矿石则基本来自印度、安哥拉、巴西等国,致使我国光伏新能源和半导体芯片产业的高纯石英供应依然面临严峻的安全形势。因此,我国亟需加大高纯石英原料的找矿和资源评价,需要尽快取得石英坩埚级高纯石英原料矿的找矿突破。

本研究开展的印度北部某优质高纯石英原料工艺矿物学、提纯试验、资源评价和对比分析研究结果,对我国高纯石英原料的找矿具有以下启示。

### 3.1 高纯石英原料的找矿应遵循资源评价先行的原则

不同于大多数矿种,高纯石英原料的矿产资源属性具有特殊性。在矿产资源评价和找矿勘查中,许多矿产可以根据观察矿化现象、原矿石样品采集和品位测试分析来评价矿床品质。但是,对于高纯石英原料来说,原矿石的 $\text{SiO}_2$ 纯度和杂质含量就失去了重要参考价值。例如,印度 YD-2 的原矿 $\text{SiO}_2$ 纯度仅为 98.599%(表 1),远低于许多脉石英矿石的 $\text{SiO}_2$ 纯度(汪灵, 2022);而美国斯普鲁斯派恩高纯石英原料为花岗伟晶岩(白岗岩),其石英含量更是低于 30%(Brobst, 1962; 张晔等, 2010)。然而利用这些原料矿石均制得了 4N8 级高纯石英砂,成功应用于石英坩埚制品,而一些看似纯度很高的脉石英矿石提纯后制备的石英砂却很难达到 4N8 级(汪灵, 2022)。原因正在于原料矿石的成矿条件、杂质赋存状态和工艺矿物学特征决定了矿石的提纯难易程度和最终的高纯石英砂品质,亦即不同类别、不同地质条件下形成的原料矿的资源禀赋特征决定着石英砂的品级和终端应用领域。因此,对于高纯石英原料的找矿部署,需要首先对潜在的原料矿石样品进行系统的资源评价,涵盖杂质赋存状态研究、工艺矿物学分析、提纯试验实践等环节,确定矿石属于高纯石英原料后,开展后续地质调查和找矿勘查更为适宜。

### 3.2 我国亟需将高纯石英原料列为新矿种,归入战略性矿产资源

高纯石英原料属于非金属矿产,在矿石类型、赋

存地质条件、资源价值属性和战略意义上均具有特殊性。例如,高纯石英原料的矿石类型多样,来自脉石英、花岗伟晶岩、白岗岩、石英岩等,甚至是一些尾矿(王九一, 2021)。其中,脉石英和石英岩是我国现有独立矿种,花岗伟晶岩和白岗岩则不是独立矿种,现有矿种不能体现高纯石英原料矿石类型多样性的特殊性。同样,高纯石英原料的特殊性还体现在成矿地质条件苛刻、资源稀缺、价值巨大、对国家光伏半导体产业的战略安全具有重要意义等方面。但是,我国目前尚未将高纯石英原料列为独立矿种,致使地质调查、找矿勘查部署和矿产资源管理均存在许多障碍。例如,一些花岗伟晶岩型高纯石英原料只能以长石矿、云母矿等矿种登记矿业权、开展找矿勘查;一些脉石英型高纯石英原料则登记为玻璃用脉石英、水泥用脉石英等。这些问题一方面导致登记的矿业权不能体现矿床的真实信息和用途,矿权出让价款低,滥采严重,资源浪费现象突出,不利于保护性开采;另一方面,也导致高纯石英原料在矿产资源开发规划和区划中容易被忽视,不利于加大找矿勘查投入,难以取得找矿突破。

基于上述问题,诸多学者近年来多次呼吁将高纯石英原料列入战略非金属矿种或关键矿产清单(陈军元等, 2021; 陈正国等, 2021; 王春连等, 2022; 张生辉等, 2022)。因此,建议国家尽快开展将高纯石英原料列为新矿种的论证,完成设立新矿种的法律程序,并推动将其列入国家战略性矿产目录,建立高纯石英的分级分类标准和原料矿的勘查规范,加强地质调查和找矿勘查,尽快实现石英坩埚级高纯石英原料矿的找矿突破。

### 3.3 破解高纯石英原料找矿难题需要开展全产业链协同攻关

高纯石英产业包括矿产资源、高纯石英砂、高纯石英制品、产业应用等四大环节,资源端、加工技术端、材料应用端之间的联系非常紧密(欧阳静等, 2021)。其中上游矿产资源端主要关注地质找矿、资源勘查;中游关注矿石选矿提纯、高纯石英砂生产以及利用高纯石英砂制备石英坩埚、石英玻璃管棒、石英砗、石英锭等高纯石英制品;下游产业应用端则利用高纯石英制品,拉制单晶硅棒、生产硅片、加工晶圆、制造光学玻璃、光纤,等等。

高纯石英原料找矿的最终目标是为了服务终端产业的应用。然而,目前我国高纯石英产业从矿源到产业端应用存在较严重的脱节现象,其原因在于

各环节之间的影响机理研究薄弱。例如,什么样的矿源能够制得什么级别的高纯石英砂?高纯石英砂中的杂质如何影响光伏、半导体产业中的石英坩埚性能?石英坩埚中的杂质又是如何影响单晶硅棒的拉晶成功率,从而最终影响半导体晶圆和光伏电池组件的质量?如前所述,印度YD-2矿石虽然制得了4N8级高纯石英砂,但部分杂质元素含量过高,致使其产业用途只能用作石英坩埚外层砂,而不能用于坩埚内层砂(图7、图8)。

因此,为了实现“卡脖子”高纯石英原料的找矿突破,需要国家统一组织领导国内的相关科研院所、地勘队伍、高纯石英砂生产企业、高纯石英制品企业、光伏半导体龙头企业等单位,发挥各自优势,对于矿产资源端经过资源评价发现的高纯石英原料,尽快开展制品验证和产业应用检验,同时加强矿产资源-加工技术-材料应用各环节的协同攻关,方能破解我国高纯石英原料找矿的难题,突破光伏半导体产业用高纯石英严重依赖美国、印度等境外供应的困局。

## 4 结论

本文采用多种研究方法对来自印度北部某优质高纯石英原料矿石(“印度鱼籽料”)开展杂质赋存状态、工艺矿物学特征、提纯试验以及对比分析研究,得出以下结论。

(1) 印度北部某优质高纯石英原料矿石的石英晶体粒径均一、内部纯净,包裹体主要分布于晶体边缘,面状包裹体稀少;矿石的最主要脉石矿物是含铁白云母,其次为铁氧化物、钛铁矿、锆石、独居石、磷钙钍石、金红石等,绝大部分脉石矿物分布于石英晶体之间,而非嵌于石英晶体内部。

(2) 根据矿石的杂质赋存状态,采用研磨分级-煅烧水淬-高梯度磁选-浮选-酸浸-氯化焙烧的提纯工艺,制得了4N8级高纯石英砂(15种杂质元素总含量 $<20\times 10^{-6}$ , $\text{SiO}_2$ 纯度 $>99.998\%$ )。

(3) 通过与IOTA CG高纯石英砂的对比分析发现,印度高纯石英原料矿石制备的4N8级高纯石英砂的包裹体更加稀少,Al、Li、Na、K等杂质元素含量更低,但Ti、Ca、Fe等元素含量过高,综合考虑包裹体和杂质元素对石英坩埚性能的影响机理,结合产业应用端石英坩埚制备验证情况,认为该原料矿石制备的高纯石英砂适用于石英坩埚外层砂。

(4) 结合印度高纯石英原料的研究实践,认为我国高纯石英原料找矿应遵循资源评价先行的原则,工艺矿物学和提纯试验研究在资源评价中不可或缺;建议国家尽快建立统一的高纯石英分级分类标准,将高纯石英原料列为新矿种,归入战略性矿产资源,并制定统一的勘查规范;破解我国高纯石英原料找矿的难题,突破光伏半导体产业用高纯石英严重依赖美国、印度等境外供应的困局,需要矿产资源-高纯石英砂-高纯石英制品-产业应用端全产业链协同攻关。

## References

- Austreid R. 2020. Diffusion Studies of Fe in Amorphous Quartz for the PV Industry[D]. Trondheim: NTNU.
- Brobst D A. 1962. Geology of the Spruce Pine District Avery, Mitchell, and Yancey Counties, North Carolina[M]. Washington: Geological Survey Bulletin 1122-A, 1~26.
- Brown D R, Frost Jr C E and White K A. 1986. Method of Manufacturing Quartz Glass Crucibles with Low Bubble ContentUS4632686[P]. 1986-12-30.
- Brüning R and Habegger F. 1983. Method of Making Quartz Glass Crucibles, and Apparatus Carrying out the MethodUS4416680[P]. 1983-11-22.
- Chen Junyuan, Liu Yanfei, Yan Lingya, et al. 2021. Research on development trend of strategic nonmetallic minerals such as graphite and fluorite[J]. Acta Geoscientica Sinica, 42(2): 287~296 (in Chinese with English abstract).
- Chen Zhengguo, Yan Lingya and Gao Shuxue. 2021. Analysis on the situation of strategic non-metallic mineral resources[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 146: 1~8(in Chinese with English abstract).
- Cherniak D J. 2010. Diffusion in quartz, melilite, silicate perovskite, and mullite[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 72(1): 735~756.
- Cherniak D, Watson E and Wark D. 2007. Ti diffusion in quartz[J]. Chemical Geology, 236: 65~74.
- Götze J. 2009. Chemistry, textures and physical properties of quartz—Geological interpretation and technical application[J]. Mineralogical Magazine, 73(4): 645~671.
- Götze J, Pan Y M and Müller A. 2021. Mineralogy and mineral chemistry of quartz: A review[J]. Mineralogical Magazine, 85(5): 639~664.

- Guo Wenda, Han Yuexin, Zhu Yimin, *et al.* 2019. Analysis of high-purity quartz sand resources and its processing technologies[J]. *Metal Mine*, (2): 22~28 (in Chinese).
- Hansen R L, Drafall L E, McCutchan R M, *et al.* 1999. Surface-treated Crucibles for Improved Zero Dislocation Performance US5976247[P]. 1999-11-02.
- Hansen S H. 2017. Investigation of Bubble Distribution and Evolution in Solar Cell Quartz Crucibles[D]. Trondheim; NTNU.
- Harben P W. 2002. The Industrial Mineral Handy Book—A Guide to Markets, Specifications and Prices[M]. 4th Edition. London, UK: Industrial Mineral Information.
- Haus R, Prinz S and Priess C. 2012. Assessment of high purity quartz resources[C]//Götte J and Möckel R. Springer Geology. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 29~51.
- Hendrickx H E J. 2017. Cristobalite Formation on Quartz Crucible Inner Surface for CZ Solar Cell Ingot Production[D]. Trondheim; NTNU.
- Hirsch A, Trempa M, Kupka I, *et al.* 2020. Investigation of gas bubble growth in fused silica crucibles for silicon Czochralski crystal growth[J]. *Journal of Crystal Growth*, 533: 125470.4
- Huang X M, Kishi H, Oishi S, *et al.* 1999. Expansion behavior of bubbles in silica glass concerning czochralski (CZ) Si growth[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(4A): L353.
- Huang X M, Koh S, Wu K H, *et al.* 2005. Reaction at the interface between Si melt and a Ba-doped silica crucible[J]. *Journal of Crystal Growth*, 277(1~4): 154~161.
- Ji Mo, Hu Ling, Liu Junlai, *et al.* 2008. Dynamic recrystallization and metamorphic conditions of main rock-forming minerals[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(3): 226~233 (in Chinese with English abstract).
- Jin Xiaoning and Hong Lu. 2012. Problems associated with applications of quartz raw materials in solar-grade quartz crucible[C]//Symposium 2012 on Technologies and Market of Advanced Applications of Quartz Glassware and Related Materials. Donghai, Jiangsu Province, China, 97~102 (in Chinese).
- Lan C W, Hsieh C K and Hsu W C. 2009. Czochralski silicon crystal growth for photovoltaic applications[C]//Nakajima K and Usami N. *Crystal Growth of Si for Solar Cells*. Berlin, Heidelberg: Springer, 25~39.
- Lanterne A, Gaspar G, Hu Y, *et al.* 2017. Characterization of the loss of the dislocation-free growth during Czochralski silicon pulling[J]. *Journal of Crystal Growth*, 458: 120~128.
- Li Guanghui and Zhang Xu. 2020. Geological characteristics and prospecting potential analysis of vein quartz in the eastern Dabie Mountains[J]. *China Non-metallic Minerals Industry*, (5): 25~29 (in Chinese).
- Li Yubiao, Wei Zhenlun, Li Shihao, *et al.* 2022. Experimental study on the purification of quartz sand from Hanzhong, Shaanxi Province[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 42(5): 70~74 (in Chinese with English abstract).
- Liu J L, Wang Y G and An L N. 2016. Abnormal behavior of silica doped with small amounts of aluminum[J]. *Scientific Reports*, 6: 35556.
- Mancktelow N S and Pennacchioni G. 2004. The influence of grain boundary fluids on the microstructure of quartz-feldspar mylonites[J]. *Journal of Structural Geology*, 26(1): 47~69.
- Manukyan N V and Martirosyan V H. 2003. Investigation of the chlorination mechanism of metal oxides by chlorine[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 142(1): 145~151.
- Matthewson M J, Rondinella V V, Lin B, *et al.* 1991. Effect of alkali hydroxides on the strength and fatigue of fused silica optical fiber[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(10): 2592~2598.
- Minami T, Maeda S, Higasa M, *et al.* 2011. In-situ observation of bubble formation at silicon melt-silica glass interface[J]. *Journal of Crystal Growth*, 318(1): 196~199.
- Müller A, Wanvik J E and Ihlen P M. 2012. Petrological and chemical characterisation of high-purity quartz deposits with examples from Norway[C]//Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. Berlin, Heidelberg: Springer, 71~118.
- Ouyang Jing, Chen Guang, Liang Lixing, *et al.* 2021. Quartz mineral purification and application technology in strategic emerging industries[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 41(6): 35~45 (in Chinese with English abstract).
- Passchier C W and Trouw R A J. 2005. *Microtectonics*[M]. Heidelberg: Springer, 25~66.
- Paulsen O, Rørvik S, Mugggerud A M F, *et al.* 2019. Bubble distribution in fused quartz crucibles studied by micro X-ray computational tomography: Comparing 2D and 3D analysis[J]. *Journal of Crystal Growth*, 520: 96~104.
- Pankrath R and Flörke O W. 1994. Kinetics of Al-Si exchange in low and high quartz: Calculation of Al diffusion coefficients[J]. *European Journal of Mineralogy*, 6(4): 435~457.
- Sabatino M D, Hendawi R and Garcia A S. 2024. Silicon solar cells: Trends, manufacturing challenges, and AI perspectives[J]. *Crystals*, 14(2): 167.
- Tailby N D, Cherniak D J and Watson E B. 2018. Al diffusion in quartz

- [J]. *American Mineralogist*, 103: 839~847.
- Tian Chong, Shou Liyong, Cui Yongjun, *et al.* 2022. Characteristics and quality influencing factors of vein quartz deposit for high-purity quartz in Ankang area, South Qinling Mountains [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 41(6): 1 147~1 158 (in Chinese with English abstract).
- Thorsen F W. 2016. Investigation on Quartz Crucibles for Monocrystalline Silicon Ingots for Solar Cells[D]. Trondheim: NTNU.
- Verhoogen J. 1952. Ionic diffusion and electrical conductivity in quartz [J]. *American Mineralogist*, 37: 637~655.
- Wang Anshu, Zhang Zhihui, Zhang Yazeng, *et al.* 2022. Feasibility study on preparation of high purity quartz sand from granite pegmatite [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, (2): 81~86 (in Chinese with English abstract).
- Wang Chunlian, Wang Jiuyi, You Chao, *et al.* 2022. A study on strategic non-metallic mineral definition, key applications, and supply and demand situation[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 43(3): 267~278 (in Chinese).
- 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 Jiuyi. 2022. High-purity Shi Ying—"giant panda" in silica[J]. *Earth*, (1): 17~21 (in Chinese).
- Wang J Y, Xie Z F, Wang C L, *et al.* 2022. Trace element concentrations and mineralogy of quartz vein deposits from southeastern Hubei Province, China[J]. *Minerals*, 12(7): 814.
- Wang Ling. 2021. Principles of Mineral Material Science[M]. Beijing: Geological Publishing House, 432~451 (in Chinese).
- Wang Ling. 2022. Concept of high purity quartz and classification of its raw materials[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 42(5): 55~63 (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).
- Warden G K, Juel M, Gaweł B A, *et al.* 2023. Recent developments on manufacturing and characterization of fused quartz crucibles for monocrystalline silicon for photovoltaic applications[J]. *Open Ceramics*, 13: 100321.
- Xia M, Sun C, Yang X Y, *et al.* 2023. Assessment of gold-bearing quartz vein as a potential high-purity quartz resource: Evidence from mineralogy, geochemistry, and technological purification[J]. *Minerals*, 13(2): 261.
- Xie Zefeng, Wang Jiuyi, Peng Yancong, *et al.* 2022. Impurity characteristics of Fujiashan vein quartz deposit in southeastern Hubei Province and its potential as raw material for high-purity quartz[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 41(6): 1 159~1 168 (in Chinese with English abstract).
- Yamahara K, Shima K, Utsunomiya A, *et al.* 2004. Viscosity of silica glass prepared from Sol-gel Powder[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 349: 341~346.
- Yang Xiaoyong, Sun Chao, Cao Jingya, *et al.* 2022. High purity quartz: Research progress and perspective review[J]. *Earth Science Frontiers*, 29(1): 231~244 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Haiqi, Ma Yameng, Tan Xiumin, *et al.* 2022a. Research progress on impurity characteristics and deep chemical purification technology in high-purity quartz[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 42(4): 159~165 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Haiqi, Tan Xiumin, Ma Yameng, *et al.* 2022c. Geological characteristics of pegmatite-type high purity quartz in Altay, Xinjiang and preparation technology of 4N8 grade products[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 42(5): 1~7 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Haiqi, Zhu Likuan, Zhao Haibo, *et al.* 2022b. First discovery of the longquanping pegmatitic high-purity quartz deposit in the area of Lushi, Henan; Implications for exploration[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 42(4): 153~158 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Shenghui, Wang Zhentao, Li Yongsheng, *et al.* 2022. List, application and global pattern of critical minerals of China[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 42(5): 138~168 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Ye and Chen Peirong. 2010. Characteristics of granitic pegmatite with high-purity quartz in spruce PineR egion, USA and Altay Region of Xinjiang, China[J]. *Geological Journal of China Universities*, 16(4): 426~435 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Jinzhou, Zhang Chi, Zhang Sensen, *et al.* 2022. Feasibility study on high purity quartz extraction from Eastern Qinling granitic pegmatites[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 41(6): 1 305~1 308 (in Chinese).
- Zheng Wei, Mao Jingwen, Liao Ziqing, *et al.* 2023. Discovery and prospecting potentiality of the Caledonian super-large pegmatite deposit in the Weiling, Jiangxi Province[J]. *Geology in China*, 50(4): 1 279~1 280 (in Chinese with English abstract).
- Zulehner W. 1983. Czochralski growth of silicon[J]. *Journal of Crystal*

Growth, 65(1~3): 189~213.

## 附中文参考文献

- 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.
- 陈正国, 颜玲亚, 高树学. 2021. 战略性非金属矿产资源形势分析[J]. 中国非金属矿工业导刊, (2): 1~8, 23.
- 郭文达, 韩跃新, 朱一民, 等. 2019. 高纯石英砂资源及加工技术分析[J]. 金属矿山, (2): 22~28.
- 纪沫, 胡玲, 刘俊来, 等. 2008. 主要造岩矿物动态重结晶作用及其变质条件[J]. 地学前缘, 15(3): 226~233.
- 金小宁, 洪璐. 2012. 石英原料在太阳能级石英坩埚应用中存在的一些问题[C]//2012 高新技术用石英制品及相关材料应用技术与市场研讨会论文集. 东海, 99~104.
- 李光惠, 张徐. 2020. 大别山东段脉石英矿地质特征及找矿潜力分析[J]. 中国非金属矿工业导刊, (5): 25~29.
- 李育彪, 魏桢伦, 李诗浩, 等. 2022. 陕西汉中某石英砂提纯试验研究[J]. 矿产保护与利用, 42(5): 70~74.
- 欧阳静, 陈广, 梁力行, 等. 2021. 石英矿物资源的提纯及在战略性新兴产业中的应用技术分析[J]. 矿产保护与利用, 41(6): 35~45.
- 田冲, 寿立永, 崔拥军, 等. 2022. 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[J]. 岩石矿物学杂志, 41(6): 1147~1158.
- 王安书, 张智慧, 张亚增, 等. 2022. 花岗伟晶岩制备高纯石英砂可行性研究[J]. 有色金属(选矿部分), (2): 81~86.
- 王春连, 王九一, 游超, 等. 2022. 战略性非金属矿产厘定、关键应用和供需形势研究[J]. 地球学报, 43(3): 267~278.
- 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.
- 王九一. 2022. 高纯石英——二氧化硅中的“大熊猫”[J]. 地球, (1): 17~21.
- 汪灵. 2021. 矿物材料学原理[M]. 北京: 地质出版社, 1~660.
- 汪灵. 2022. 高纯石英的概念及其原料品级划分[J]. 矿产保护与利用, 42(5): 55~63.
- 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.
- 谢泽丰, 王九一, 彭琰聪, 等. 2022. 鄂东南付家山脉石英矿杂质特征及其用作高纯石英原料的潜力[J]. 岩石矿物学杂志, 41(6): 1159~1168.
- 杨晓勇, 孙超, 曹荆亚, 等. 2022. 高纯石英的研究进展及发展趋势[J]. 地学前缘, 29(1): 231~244.
- 张海啟, 马亚梦, 谭秀民, 等. 2022a. 高纯石英中杂质特征及深度化学提纯技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 42(4): 159~165.
- 张海啟, 谭秀民, 马亚梦, 等. 2022c. 新疆阿尔泰伟晶岩型高纯石英矿床地质特征及4N8级产品制备技术[J]. 矿产保护与利用, 42(5): 1~7.
- 张海啟, 朱黎宽, 赵海波, 等. 2022b. 河南卢氏龙泉坪伟晶岩型高纯石英矿床的首次发现及找矿意义[J]. 矿产保护与利用, 42(4): 153~158.
- 张生辉, 王振涛, 李永胜, 等. 2022. 中国关键矿产清单、应用与全球格局[J]. 矿产保护与利用, 42(5): 138~168.
- 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.
- 赵金洲, 张驰, 张森森, 等. 2022. 东秦岭花岗伟晶岩中高纯石英矿物的可利用性研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 41(6): 1305~1308.
- 郑伟, 毛景文, 廖子庆, 等. 2023. 江西为岭加里东期超大型伟晶岩矿床的发现及找矿潜力分析[J]. 中国地质, 50(4): 1279~1280.