



引文格式: 赵海波, 张倩, 张勇, 等. 天然石英矿物微量元素赋存特征研究进展及对高纯石英找矿的指示[J]. 西北地质, 2024, 57(5): 106–119. DOI: 10.12401/j.nwg.2023180

Citation: ZHAO Haibo, ZHANG Qian, ZHANG Yong, et al. A Review of the Impurity Element Chemistry and Textures of Natural Quartz and Its Application to the Prospect of High Purity Quartz Deposit[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(5): 106–119. DOI: 10.12401/j.nwg.2023180

天然石英矿物微量元素赋存特征研究进展 及对高纯石英找矿的指示

赵海波^{1,2}, 张倩^{2,*}, 张勇^{3,4}, 王红杰^{2,5,6}, 张飞^{2,5}, 马驰^{2,5}, 吕鹏瑞⁷, 朱黎宽^{2,5}

(1. 中国地质调查局西宁自然资源综合调查中心, 青海 西宁 810000; 2. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 3. 核资源与环境国家重点实验室(东华理工大学), 江西 南昌 330013; 4. 东华理工大学地质调查研究院, 江西 南昌 330013; 5. 自然资源部高纯石英资源开发利用工程技术创新中心, 河南 郑州 450006; 6. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 7. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710119)

摘要: 目前, 中国 4N8 以上高纯石英高度依赖进口, 高纯石英是保障中国芯片安全、光纤安全、光伏安全、高端器件安全的战略矿产。笔者通过国内外对石英的微量(杂质)元素分布特征研究相关的文献进行了梳理和总结, 并结合近年来找矿勘查实践认识。研究发现, 控制 4N 以上中高端高纯石英杂质元素的种类主要是类质同象, 包括有 B、Li、Al、Ge、Ti、Fe、Mn、K 和 P 等元素。中国高纯石英找矿方向包括变质重结晶石英、钨锡矿床云英岩和石英脉、花岗伟晶岩石英、高分异演化花岗岩石英等, 其中 4N 以上中高端高纯石英可能为非成矿花岗伟晶岩。高纯石英矿床形成的地质背景、物质组成、物质来源、控制因素等与成矿有关的理论, 即建立高纯石英成矿模型, 可能是中国高纯石英矿床的找矿勘查突破的基础。这些研究除了能够很好地指导高纯石英找矿, 同时也是示踪钨、锡、铌、钽和锂等金属矿床岩浆-热液演化过程的关键。中国高纯石英地质勘查处于起步阶段, 笔者总结近年攻关中国高纯石英找矿勘查理论和技术研究, 以供同行参考。

关键词: 石英; 杂质元素; 高纯石英找矿

中图分类号: P574; P579

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2024)05-0106-14

A Review of the Impurity Element Chemistry and Textures of Natural Quartz and Its Application to the Prospect of High Purity Quartz Deposit

ZHAO Haibo^{1,2}, ZHANG Qian^{2,*}, ZHANG Yong^{3,4}, WANG Hongjie^{2,5,6}, ZHANG Fei^{2,5},
MA Chi^{2,5}, LÜ Pengrui⁷, ZHU Likuan^{2,5}

(1. Xining Natural Resources Comprehensive Survey Center of China Geological Survey, Xining 810000, Qinghai, China; 2. Zhengzhou Institutes of Multipurpose Utilization of Mineral Resource, China Academy of Geological Sciences, Zhengzhou 450006, Henan, China;

收稿日期: 2022-09-19; 修回日期: 2023-09-11; 责任编辑: 贾晓丹

基金项目: 中国地质调查局项目“青海大柴旦滩间山地区金多金属资源调查评价”(DD20242767)、“华东地区脉石英晶质石墨等重要非金属矿综合利用评价”(DD20190186)和国家自然科学基金项目“赣西北大湖塘钨矿岩浆-热液演化与钨富集成矿精细过程研究”(42062006)联合资助。

作者简介: 赵海波(1986–), 男, 副研究员, 硕士, 从事区域地质矿产调查与研究, E-mail: tiger_zhaohb@163.com。

* 通讯作者: 张倩(1985–), 女, 工程师, 从事战略性矿产资源勘查与研究。E-mail: 349229741@qq.com。

3. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment (East China University of Technology), Nanchang 330013, Jiangxi, China; 4. Institute of Geological Survey, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 5. High Purity Quartz Resource Development & Utilization Engineering Technology Innovation Center, Ministry of Natural Resources, Zhengzhou 450006, Henan, China; 6. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China; 7. Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710119, Shaanxi, China)

Abstract: At present, China's high-grade high-purity quartz (above 4N8) completely depends on imports. High-purity quartz is a strategic mineral to ensure the safety of chip, optical fiber, photovoltaic and high-end devices in China. In this paper, related references on the distribution characteristics of impurity elements in quartz are reviewed and summarized. The medium and high-grade high-purity quartz is mainly isomorphism, mainly including B, Li, Al, Ge, Ti, Fe, Mn, K and P elements. The prospecting directions of high purity quartz in China are as follows: hydrothermal vein quartz, metamorphic recrystallized quartz, greisen and quartz vein of tungsten-tin deposit, granite pegmatite quartz and highly differentiated evolution granite quartz. The high-grade high-purity quartz above 4N may be from non-metallogenic granite pegmatite. The geological background, quartz composition and source, controlling factors and other metallogenic theories related to the formation of high-purity quartz deposits, i.e. modelling the mineralisation of high purity quartz, are the basis for the breakthrough in prospecting and exploration of high-purity quartz deposits in China. All these not only indicate the prospecting of high-purity quartz, but also trace the magmatic-hydrothermal evolution for tungsten, tin, niobium, tantalum, lithium and other metal deposits. The geological exploration for high-purity quartz is in its infancy in China. This paper is a preliminary summary of the studies on exploration of high-purity quartz in the past years.

Keywords: quartz; impurity element; prospect of high purity quartz deposit

天然石英是地壳中普遍存在的矿物, 又是化学元素组合(Si 和 O)最简单的硅酸盐矿物, 广泛分布于岩浆岩、沉积岩和变质岩中(Hervig et al., 1989; Götze et al., 1997, 2001; Götze, 2009; Monnier et al., 2018)。天然石英矿物中除 Si 和 O 以外的元素, 工业上定义其为杂质元素, 即地质学上的微量元素。杂质元素含量越低, 则石英矿石品级越高。挪威一般定义 SiO₂ 质量分数 > 99.95 % 的天然石英为高纯石英, 即杂质元素总量 < 0.005 % 的石英为高纯石英(Larsen et al., 2000; Müller et al., 2007; Götze et al., 2017)。西比科北美公司(Sibelco), 前身为美国尤尼明公司(Unimin)IOTA-CG 标准的高纯石英砂是指 12 种杂质元素(Al、K、Na、Li、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Cr、Ni、B)的总含量小于 20×10⁻⁶, 其中碱金属(K、Na、Li)含量分别小于 1×10⁻⁶ 的高科技产品。在国内外石英市场需求变化的基础上, 中国进一步将高纯石英按 SiO₂ 的纯度细化为 3 个等级: 低端高纯石英、中端高纯石英和高端高纯石英。其中, 低端高纯石英的 SiO₂ 质量分数高于 99.9%, 被称为 3N 级; 中端高纯石英的 SiO₂ 质量分数高于 99.99%, 被称为 4N 级; 高端高纯石英的 SiO₂ 质量分数高于 99.998%, 被称为 4N8 级。例如, 单晶硅的原材料为杂质元素含量 < 20×10⁻⁶ 的高端(4N8)高纯石英矿

物。此外, 高纯石英是有粒度要求的。例如, 光伏用高纯石英砂要求 0.1~0.3 mm 粒径石英矿物质量占比在 98% 以上(据 GB/T 32649-2016)。

高纯石英是电子、光源、光通讯、光伏、半导体、光学等现代高新技术光电子产业的基础材料(Fanderlik, 1991; 申士富, 2006; Müller et al., 2012; Platias et al., 2013; Müller et al., 2015; 郭文达等, 2019)。目前, 中国现行开采的石英脉矿床储量是 20 世纪 50~60 年代的硅石储量, 其中用于生产高纯石英的水晶不仅价格昂贵且储量近于枯竭。研究显示, 中国脉石英、石英岩、伟晶岩等对比美国 Spruce Pine 伟晶岩经提纯加工后得到的高纯石英砂, 微量元素含量相对较高(刘国库等, 2007; 贺贤举等, 2018; 焦丽香, 2019; 田冲等, 2022; 张海啟等, 2022a, 2022b)。因此, 中国 4N 以上高纯石英完全依赖进口, 是中国紧缺战略矿产之一(顾真安等, 2019; 李金超等, 2023)。近年来, 国内高纯石英资源和选冶技术均有一定突破, 实现 4N8 级以下高纯石英国内资源替代, 但 4N8 及以上高纯石英依然依赖进口。高纯石英不仅具有一般商品的经济价值, 更重要的是具有保障芯片安全、光纤安全、光伏安全、高端器件安全的战略意义。这就使得中国高纯石英矿床勘查理论和技术方法建立十分紧迫。

中国正在开发的石英原材料多数因杂质元素含量偏高,完全制约了生产 4N 以上高纯石英的产量以及提纯技术的发展。研究显示,石英矿物形成的地质环境和地质作用直接控制了石英矿物微量元素的分布特征(Götze, 2009)。目前,美国尤尼明公司垄断了全球产出的高端高纯石英,其使用的原料为美国 Spruce Pine 花岗伟晶岩成矿省(申士富, 2006; 张晔等, 2010)。研究显示,中国花岗岩(花岗伟晶岩、白岗岩等)成因石英具有低杂质元素含量潜力(张晔, 2010)。研究显示不同成因的石英,其矿物学和矿物杂质(微量)元素含量差异非常大,可以通过研究石英的微量元素种类、含量和赋存形式,来反演其形成过程及其相应的生长环境(Götze et al., 2009, 2013; Rusk, 2012; Ackerson et al., 2015)。同时,石英矿物的杂质元素分布特征和分配机制是研究高纯石英矿床分类和地质提纯过程(石英在形成/后期改造过程中,微量元素发生进/出过程,从而使得石英含有较低的微量元素)的理论基础,更是工业石英原材料分级的矿物学和元素地球化学依据。因此,在中国开展不同成因石英矿物的杂质元素分布特征和分配机制研究,以及高纯石英矿成岩成矿环境等方面研究,是解决当前高端石英矿物资源困境的理论基础。由此可见,何种花岗岩/花岗伟晶岩的石英杂质元素含量最低,是高分异的成矿花岗岩(Nb-Ta? Li-Rb? W-Sn?)还是非成矿的高分异花岗岩?形成高端高纯石英的花岗岩/花岗伟晶岩有什么特征?岩浆演化程度如何?结晶温度是多少?花岗岩/花岗伟晶岩高纯石英杂质元素分布特征如何,及其分配机制是什么?这一系列科学问题亟待解决。

笔者通过国内外对石英的杂质元素分布特征研究相关的文献进行了梳理和总结,结合高纯石英找矿勘查工作总结,初步探讨高纯石英矿床形成的地质背景、控制因素、杂质元素分配机制等,梳理与高纯石英成矿有关的精细矿物学理论研究,提炼中国高纯石英矿床的找矿勘查方向,助力实现高纯石英找矿重要突破,具有十分重要的理论和实践意义。

1 天然石英矿物概述

1.1 石英矿物

石英是一种架状结构硅酸盐矿物,通常是指 α-石英(低温石英,三方晶系)。石英的同质多像变体还包括 β-石英(高温石英,六方晶系)、磷石英、方石英、柯

石英等(潘兆橹, 1993; Götze, 2009),石英矿物至少有 14 种变种(表 1),占地壳总量 12.6%(Götze, 2009),是地壳中的主要造岩矿物之一。石英矿物形成温度区间很大(图 1),在不同的压力和温度下形成的石英对应于不同的地质作用。如,高温高压下形成的柯石英对应于超高压变质作用,低温低压则形成热液石英等。

表 1 石英矿物系列表(Götze, 2009)
Tab. 1 Quartz mineral series

矿物族	矿物	晶系
石英-磷石英-方石英组 (表生或者低压)	水晶(普通石英)	三方晶系
	高温石英	六方晶系
	磷石英	单斜晶系
	高温磷石英	六方晶系
	方石英	正方晶系
	高温方石英	立方晶系
	硫方石英	立方晶系
	纤石英	斜方晶系
	斜硅石	单斜晶系
	热液石英	正方晶系
热液石英-柯石英-斯石英组 (高温和超高压)	柯石英	单斜晶系
	斯石英(超石英)	正方晶系
	Seifertite (陨石撞击成因)	斜方晶系
焦石英-蛋白石组 (非晶质)	焦石英	天然玻璃
	蛋白石	含水, 固态 SiO ₂ 凝胶

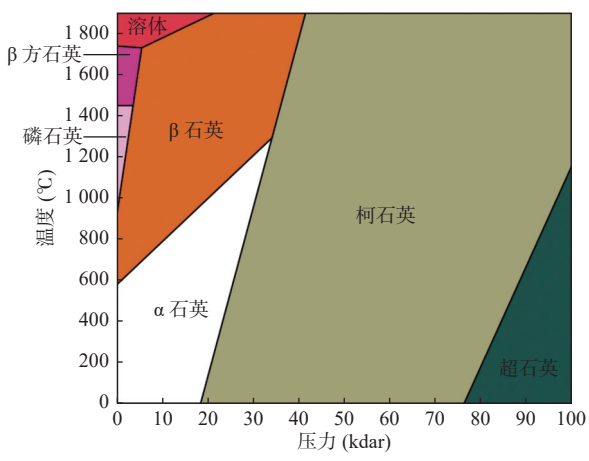


图 1 石英(SiO₂)同质多像变体的热力学稳定范围(据潘兆橹, 1993; Swamy et al., 1994; Presnall, 1995 修)

Fig. 1 Thermodynamic stability range of quartz (SiO₂) homomorphic polymorphs

1.2 天然石英杂质元素赋存形式

天然石英矿物中杂质元素的主要赋存形式有: 表面吸附、矿物包裹体、气液包裹体、类质同象(Larsen et al., 2000)。

石英矿物表面吸附杂质主要由长石、云母等组成,与石英同期形成,通常粒度较粗,通过物理提纯几乎可以全部去除。

矿物包裹体主要有长石、云母、金红石、锆石、磷灰石、铁氧化物等(Roedder, 1990),这些矿物包裹体通常形成于石英冷却后的固溶体出溶或与石英晶体同时结晶形成,其中亚微米级(100 nm~1 μm)和纳米级(<100 nm)包裹体,由于包含众多的杂质元素,由于其嵌布粒度细,被石英紧密包裹,在现有工艺条件下很难除净,对石英最终提纯品级影响非常大。

气液包裹体既有在石英晶体生长过程中形成的原生和假次生包裹体,也有石英形成之后的后期热液流体沿石英内部裂隙贯入被圈闭形成的次生流体包裹体(Roedder, 1990; Van den Kerkhof et al., 2001)。国内外大量的研究显示石英中流体包裹体含量与石英制品中气泡缺陷呈正相关关系(周永恒等, 2002; 孙亚东等, 2005)。

石英中的晶格杂质需要破坏石英晶格才能除掉,是最难除掉的杂质种类,也是目前高纯石英研究主要关注杂质种类。研究显示天然石英矿物的 Si^{4+} 常被 Al^{3+} 、 B^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Ti^{4+} 和 P^{5+} 等元素形成晶格替代(Weil, 1984; 王勇, 2020)。而 Li^+ 、 H^+ 、 K^+ 等元素在石英矿物中富集,主要是作为电价补偿元素(图2)。例如,补偿 Al^{3+} 、 B^{3+} 、 Fe^{3+} 和 P^{5+} 替代 Si^{4+} 晶格位置时出现的电价不平衡(Larsen et al., 2004; Breiter et al., 2009; Zhang et al., 2019)。其中,Ti主要以晶格占位替代Si,

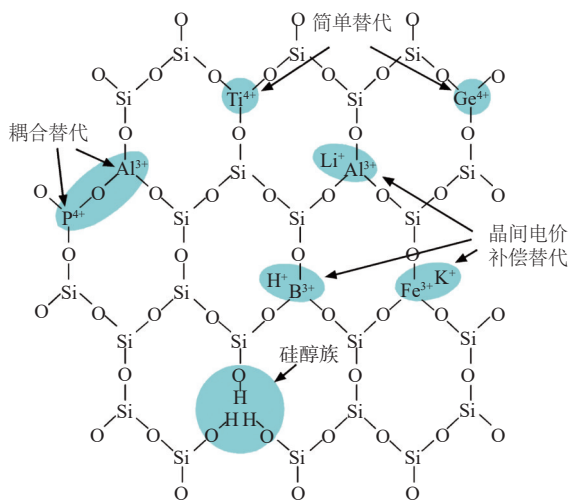


图2 石英矿物晶格杂质元素类质同象分布示意图

(据 Götze, 2009 修改)

Fig. 2 Schematic diagram of isomorphous distribution of impurity elements in quartz mineral lattice

或者以金红石矿物包裹体的形式存在石英矿物中。正是Al、Ge和Ti等元素的晶格替代并形成反磁性中心,在阴极射线的照射下,晶格磁性中心出现转变,而呈现不同的发光效果,晶格替代越多(杂质含量越高)相应的发光越亮(Götze et al., 2001; Larsen et al., 2004; Landtwing et al., 2005; Miyoshi et al., 2005; Rusk et al., 2006, 2008; Stevens-Kalceff, 2009; Götze, 2018)。

现阶段,经研磨、分选、磁选、重选、电选、浮选、酸洗、酸浸、加热、焙烧等矿物提纯工艺,可以将石英晶体大部分的表面吸附矿物、以及石英晶体中大部分的显微包裹体除去,但对于石英内部的杂质,如晶格杂质元素、亚微米级(<100 nm)和纳米级(100 nm~1 μm)包裹体等,现有手段难以将它们完全地除去。它们的存在将会极大地影响石英的化学纯度和质量(杨晓勇等, 2022),尤其是4N以上的中高端高纯石英主要是受控于类质同象。因此,本研究的重点是梳理石英矿物中类质同象杂质元素分布特征。

2 天然石英矿物杂质元素赋存特征及其应用

在石英矿物的杂质元素分布特征的研究早期,发现天然石英矿物杂质元素主要有Mg、Fe、Al、Ti、Ca、B和Li等元素,随着现代分析测试仪器和方法的改进,发现石英矿物中的微量元素有Ti、Al、Li、Na、K、Ba、Rb、Sr、Zr、B、REE、Fe、H、Cu、Ag、P、Mn、Pb、Cr、Ni、Ge、Th、U等。综合研究显示天然石英矿物杂质元素主要以不相容元素、碱金属、过渡金属为主,以及Ti、Al等地壳中常见的元素(Dennen, 1964; McCarthy et al., 1976; Weil, 1984; Rossman et al., 1987; Perny et al., 1992; Götze et al., 1994; Weil, 1994; Flem et al., 2002)。然而,从高纯石英的成矿角度来看,B、Li、Al、Ge、Ti、Fe、Mn、Na、K和P等元素含量可能直接限定了高端高纯石英的品级。由于Ti和Al作为晶格杂质元素存在于石英中时,在石英原料的加工提纯过程中很难被去除。因此,笔者重点梳理Ti和Al等杂质元素在石英矿物中的含量和赋存形式,进一步指导后续石英的地质提纯过程。

2.1 石英Ti元素分布特征及地质温度计(TitaniQ)

钛元素是天然石英中常见的杂质元素,变化范围较大,最高可达 100×10^{-6} 以上。首先, Ti^{4+} 离子半径(68 pm)虽然稍大于 Si^{4+} 离子半径(42 pm),但是 Ti^{4+} 置

换 Si^{4+} 不需要引入其他元素来保持晶格电价平衡 (图 2), 因而置换过程相对容易发生。然后, Ti 在很多体系中(岩浆、变质、热液等)都表现出过饱和, 如有金红石、钛铁矿等矿物的晶出。因此, Ti 的化学势在替代 Si 的过程, 极大程度受到了温度的控制。相对较高温度的岩浆体系, Ti 更容易替代 Si 而出现相对富集的特征 (Wark et al., 2006)。

矿物是成岩成矿作用的产物, 记录并保存了成岩成矿过程的温度(T)、成份(C)、压力(P)、氧逸度($f\text{O}_2$)和酸碱度(pH)等物理化学条件。其中, 矿物地质温度计是记录成岩成矿过程物理化学参数的有效方法。常见的地质温度计有, 金红石 Zr 温度计、锆石和黑云母的 Ti 含量温度计等 (Douce, 1993; Henry, 2005; 高晓英等, 2011; Wu et al., 2015)。石英矿物与黑云母相似, 作为岩浆-热液演化过程的贯通性矿物, 石英矿物 Ti 含量地质温度计, 已然成为研究岩浆和热液演化过程温度变化的关键矿物之一。Wark 等 (2006) 通过石英矿物实验地球化学工作, 提出 400~1 000 °C 的钛饱和体系形成石英矿物 Ti 含量地质温度计 (TitaniQ), 并进一步推导了钛不饱和体系形成石英矿物的 Ti 含量温度计算公式:

$$\text{Log}(X_{\text{Ti}}^{\text{qtz}}) = (5.69 \pm 0.02) - (3765 \pm 24)/T(\text{K}) \quad (1)$$

式中: $X_{\text{Ti}}^{\text{qtz}}$ 为 Ti 元素含量, 单位为 10^{-6} ; T 是开尔文绝对温度。

从公示(1)可以看出随着温度的升高, 石英矿物的 Ti 含量升高, 石英矿物 Ti 元素含量从 464 °C 的 3.8×10^{-6} 升高到 1 000 °C 的 522×10^{-6} (Wark et al., 2006)。

随后石英矿物 Ti 含量地质温度计被 (Thomas et al., 2010, 2015) 进一步的校正为:

$$RT \ln(X_{\text{TiO}_2}^{\text{qtz}}) = -60952 + 1.520T - 1741P(\text{kbar}) + RT \ln a_{\text{TiO}_2} \quad (2)$$

式中: R 是气体常数 8.314 5 J/K; T 是开尔文绝对温度; $X_{\text{TiO}_2}^{\text{qtz}}$ 是 TiO_2 的摩尔分数; a_{TiO_2} 是 TiO_2 的活度(饱和度)。较公式(1)加入压力因素, 使得温度计算更准确。

同时石英矿物中 Ti 含量是否平衡的问题也被提出, 并进行了实验地球化学验证, 石英矿物 Ti 含量地质温度计也被 (Huang et al., 2012) 校正为:

$$\log \text{Ti}(10^{-6}) = -0.27943 \times 10^4/T - 660.53 \times (P^{0.35}/T) + 5.645 \quad (3)$$

式中: T 是开尔文绝对温度; P 是压力单位为 kbar。

公式(3)是对公式(1)的进一步校正, 认为石英 Ti 含量地质温度计更适合岩浆成因的石英。

总之, 石英矿物的 Ti 含量地质温度计是能够很好的应用于特定地质环境形成的石英矿物, 并反演岩石成岩成矿过程温度变化的地球化学特征。

2.2 石英矿物成因及物源示踪

2.2.1 石英 Al、Ge、Fe、Mn 和 Li、K 等元素分布及对相应地质过程记录

Al 元素是天然石英矿物中最常见的杂质元素, 含量可达 $1\,000 \times 10^{-6}$ 以上。其原因一是 Al 是地壳中主要元素之一, 二则是由于 Al^{3+} (50 pm) 和 Si^{4+} (42 pm) 的离子半径相近, 极容易发生晶格替代。此外, Al^{3+} 元素类质同象置换石英矿物中的 Si^{4+} , 需补偿 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或 P^{5+} 以保持电价平衡 (图 2)。研究显示, 杂质元素 Al 和 Li 在石英矿物中的富集具有显著的正相关性 (Perny et al., 1992)。例如, 挪威和纳米比亚伟晶岩中的石英杂质元素除了 Al ($41 \times 10^{-6} \sim 636 \times 10^{-6}$)、Ti ($0.3 \times 10^{-6} \sim 25.2 \times 10^{-6}$)、Ge ($1.0 \times 10^{-6} \sim 7.1 \times 10^{-6}$)、Na ($5.2 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$)、K ($1.6 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$) 和 Li ($2.1 \times 10^{-6} \sim 165.6 \times 10^{-6}$) 等相对富集, 其余元素含量都非常低 (Götze et al., 2004)。Al 和 Li 在石英矿物中的同步富集现象, 极不利于形成 4N 以上的高纯石英矿。富 Al 和 Li 的伟晶岩通常是锂矿化伟晶岩, 即 LCT 型花岗伟晶岩 (Černý et al., 2005; Müller et al., 2015; 唐宏等, 2018)。卡林型金矿、浅成低温热液型银矿、斑岩铜矿和 MVT 铅锌矿中石英微量元素研究显示, 低温热液石英的 Al 具有高度富集趋势, 且 Li、Na 和 K 元素也存在同步富集现象 (Takahashi et al., 2008; Rusk et al., 2011), 进一步印证了 Al 和 Li 在石英矿物中同步富集。Al 和 Li 在石英矿物中同步富集例子很多, 如欧洲厄尔士山脉稀有金属花岗岩的石英矿物杂质元素研究显示, Ti 元素含量随着分异演化程度升高而降低, Al 的含量最高达到 $100 \times 10^{-6} \sim 1\,200 \times 10^{-6}$, 其次是 Ti、Li 和 K 含量为 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ (Breiter et al., 2009)。

天然石英矿物中杂质元素分布特征记录了相应地质作用过程。例如, 挪威西南的 Rogaland 火成岩省 Kleivan 花岗岩体的石英微量元素含量特征研究, 显示石英矿物中 Al、Ti、Li 和 Ge 是含量最高的杂质元素, Ge/Ti 值可以指示岩浆演化的相关信息, Al 元素的富集程度受控于岩浆的铝饱和指数 (Jacamon et al., 2009)。巴西 Borborema 伟晶岩省的石英矿物 Al、Li、B、Ge、Ti 等微量元素分布特征很好的指示岩浆岩的

结晶分异演化程度(Beurlen et al., 2011)。挪威南部花岗伟晶岩研究(Larsen et al., 2004)发现石英矿物中 Al、P、Li、Ti、Ge 和 Na 占总杂质元素含量 95% 以上, 此类微量元素含量特征记录了该花岗伟晶岩的起源和演化过程。由此可见, 天然石英矿物杂质元素含量特征可能反应了其特殊的形成过程, 可以记录与成岩地质作用相关的物理化学条件。

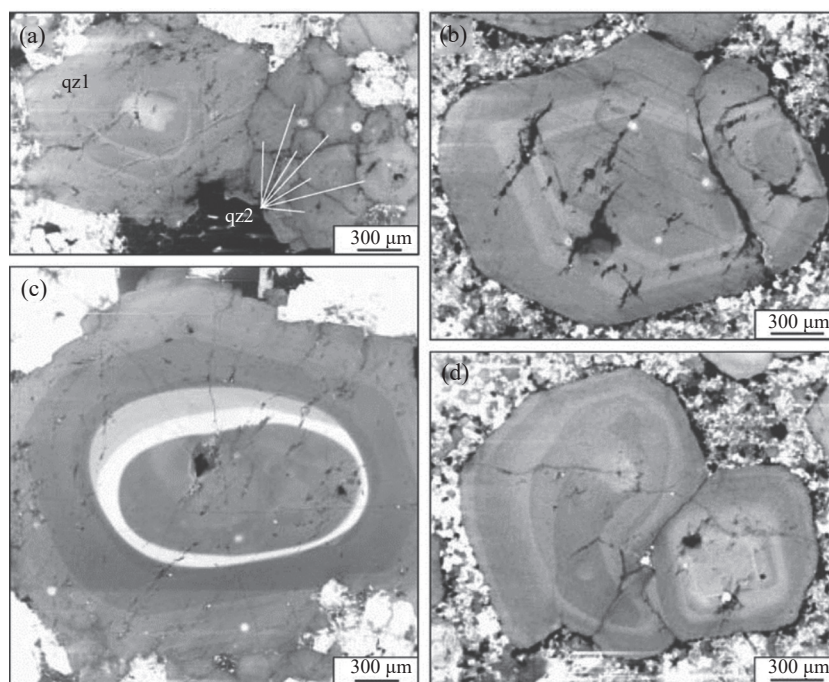
2.2.2 石英杂质元素含量差异对石英矿物成因的限定

自然界中形成石英矿物的颜色各异, 这与矿物中杂质元素的类型和分布特征有关。石英矿物之所以呈现出多种多样的颜色, 是由于杂质元素的原子占据了 SiO_2 结构的晶格位和间隙位等, 研究发现电离辐射致使石英发生特殊颜色的现象, 石英的这种特殊颜色可能与其生长环境相对应(Lehmann et al., 1973; Lehmann et al., 2009)。

石英矿物在阴极射线的照射下发各种颜色亮光, 即阴极发光(CL 或 SEM-CL), 这与石英矿物中杂质元素类型和含量密切相关。例如, 当 Fe 含量达到 455×10^{-6} 时, 石英的 CL 颜色为红棕色, 而当 Ti 含量达到 298×10^{-6} , 则 CL 的颜色为蓝色(Bruhn et al., 1996)。这些特定发光颜色可能与石英矿物的形成环境关系密

切(Demars et al., 1996)。进一步研究显示不同成因(火山、变质、沉积和陨石撞击)石英的 SEM-CL 特征具有明显的差异, 由此认为石英矿物 SEM-CL 特征研究可以快速的区别石英矿物的成因类型(Seyedolali et al., 1997; Kraishan et al., 2000; Götze et al., 2001)。例如, 环带在火山成因石英和一些深成石英中很常见, 深成石英与火山石英的区别在于存在闭合裂缝和深色 CL 条纹和斑块; 变质石英要么表现出模糊、斑驳的纹理, 要么表现出几乎均匀(无差异)的 CL; 由于构造作用而严重变形的岩石中的石英表现出复杂的多次小规模剪切特征; 来自陨石撞击地点的石英具有复杂的 CL 特征, 可能是由冲击变质作用产生的(Seyedolali et al., 1997)。此外, 火山成因的石英矿物中 Al 和 Ti 元素含量, 与 CL 的亮度关系密切, 是石英生长环带特征的主导元素(Watt et al., 1997; Ruffini et al., 2002; Müller et al., 2003a, 2003b)。

已有的扫描电子显微镜阴极发光(SEM-CL)研究显示石英矿物的生长纹理、蚀变结构特征具有非常明显的期次、环带或韵律等特征(图 3), 再结合共生矿物特征可以厘定石英矿物及其共生矿物的沉淀过程(Götze et al., 2001; Müller et al., 2007; Götze et al., 2011)。



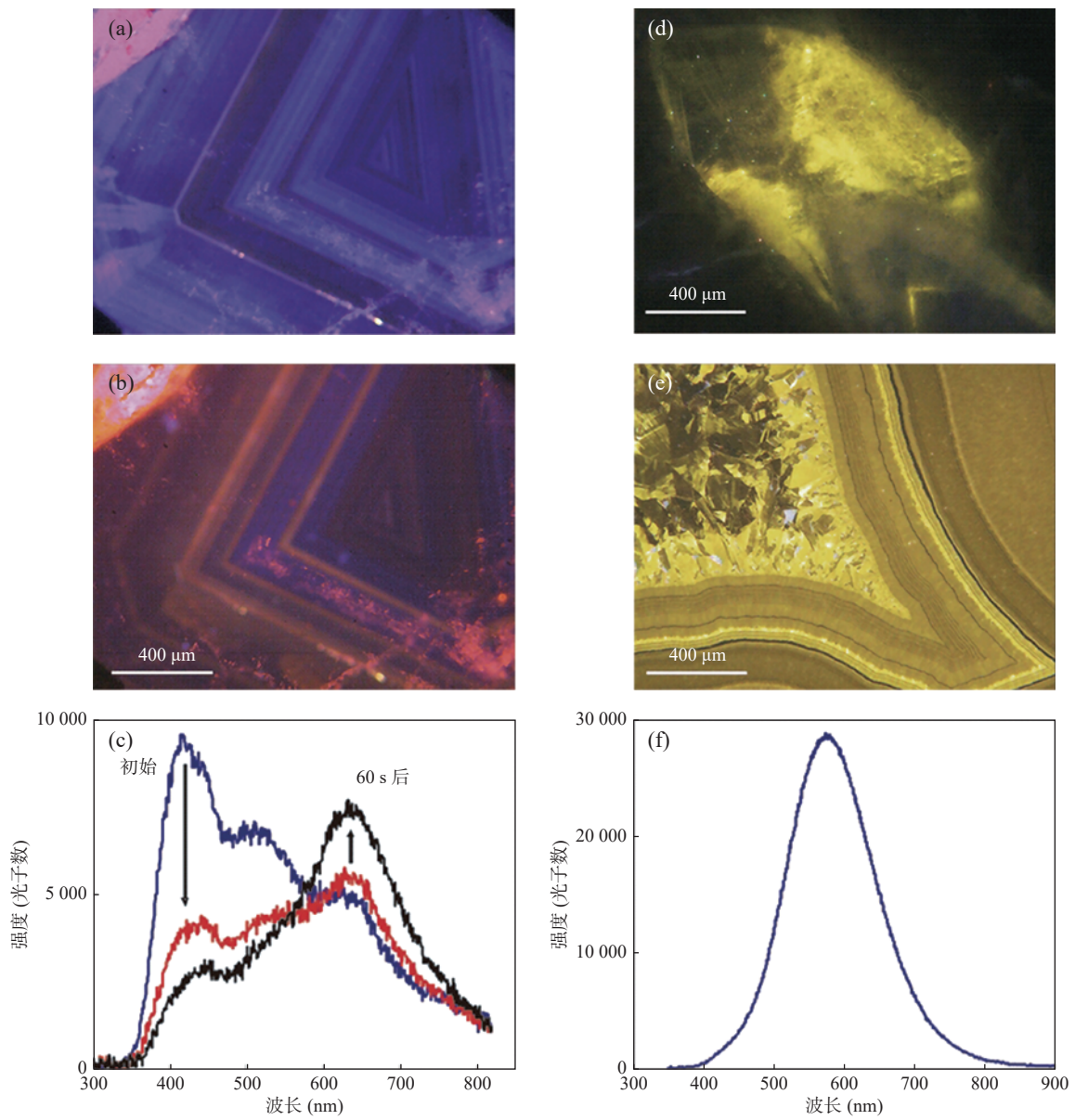
a. 石英斑晶(qz1), 紧挨着另一期石英微斑晶(qz2); b. 石英斑晶中的环带结构; c. 大斑晶(3 mm), 具有明亮(蓝色)、再吸收(圆形)生长区; d. 斑岩中的两个相邻斑晶, 右边的斑晶阻碍了左边斑晶的生长; 所有石英晶体中的小而不规则黑色区域都是岩浆后新结晶

图3 黄玉花岗岩中石英的 SEM-CL 图像(Müller et al., 2003a)

Fig. 3 SEM-CL images of quartz in the topaz-bearing granites of the Hub stock

例如,热液石英的阴极发光特征与石英的形成温度密切相关,当热液石英矿物形成温度 $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,石英矿物 CL 为深蓝色,石英矿物形成温度 $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,矿物 CL 环带和黄色特征明显(Rusk et al., 2008; Götze, 2009; 吴蒙等, 2020)(图 4)。挪威和瑞典蓝晶石石英岩的石英矿物 SEM-CL 和 LA-ICP-MS 研究显示,石英

矿物的杂质元素(Al、Li、B、Ge、Ti、Fe、Mn、K 和 P)总含量 $<50\times 10^{-6}$ (Müller et al., 2007),具有高端高纯石英成矿前景。堪察加半岛南部浅成低温热液型金矿中的热液石英矿物研究显示,石英矿物高度富集 Al($\text{Al}=1\,463\times 10^{-6}$)和 K($\text{K}=350\times 10^{-6}$)(Takahashi et al., 2008)。



a.石英晶体初始 CL; b.电子辐照 60 s 后的 CL, 显示从蓝色变为褐色; c.400 nm 和 650 nm 发射光的照下石英的发光行为; d.分带热液石英晶体; e. 玛瑙; f.由 580 nm 发射带引起的黄色 CL

图4 不同类型热液石英的 CL 图像和相关发射光谱(Götze, 2009)

Fig. 4 CL images and related emission spectra of different kinds of hydrothermal quartz

2.2.3 石英杂质元素含量特征对沉积岩物源的限定

在石英矿物的杂质元素分布特征的研究早期,发现不同成因石英的杂质元素含量差异很大,并提出石

英中杂质元素含量差异,可以很好的指示岩石沉积成岩时石英的形成过程以及碎屑石英的来源(Suttner et al., 1972; Herrera et al., 1974; Hallbauer, 1992; Götze et

al., 1994, 1997)。例如, Götze(1997)在评述石英微量元素研究进展, 指出 Dennen 是较早研究 Ca/Fe 可以指示沉积岩的碎屑石英物源, 但未给出具体的数值(Dennen, 1964, 1966, 1967)。砂岩中石英矿物杂质元素浓度和质量平衡计算表明二氧化硅有两个主要来源: 长石蚀变和压力溶解(Kraishan et al., 2000), 具体体现在三阶段石英中 Al 的变化, 即在第一阶段平均为 245×10^{-6} , 第二阶段平均为 805×10^{-6} 和第三阶段平均为 89×10^{-6} 。纹理分析和深度相关模式表明, 前两个阶段中的二氧化硅可能是长石蚀变反应的副产品, 而最后一个阶段可能是压力溶解的结果。石英砂来源的调查表明, 由于其沉积学历史, 宿主沉积物具有相当均匀的地球化学特征, 但进一步研究揭示 Th/Ta 值的变化, 可以区分 Wefeflingen 和 Haltern 的石英砂。此外, Th/Sc、Ba/Sc、Ba/Co、Cs/Sc 或 Li/Sc 同样具有作为判别标志的潜力(Götze et al., 1994)。砂岩中的成岩期的石英胶结物最重要的杂质元素是 Al、Li、H 和 Ge, 其中 Al 与 Li 元素呈高度正相关关系, 而 Ge 也呈现出与 Al 一定的正相关性(Götze, 2018)。其中 Al 含量非常高, 最高可达 $5\,000 \times 10^{-6}$ 以上, 孔隙水中的 Li 不一定足够与 Al 配比置换 Si, 就需要一定量的 H 来补偿。由此, 石英杂质元素分布特征, 可以反演出孔隙水的 pH 值等地球化学参数以及孔隙水的化学组成相关信息, 进一步可能反应流体的迁移方向(Götze et al., 2013; Götze, 2018)。海洋沉积物碎屑石英的微量元素和 CL 特征同样可以指示冰携碎屑的物源(Muller et al., 2013)。石英矿物的微量元素特征同样能示踪现代沉积物物源(Ackerson et al., 2015)。

因此, 石英矿物杂质元素分布特征具有指示石英砂产地以及砂岩石英矿物物质来源等特征信息, 尤为重要。已有的研究显示天然石英矿物的杂质元素含量特征, 呈现在石英矿物的颜色, 特别是 CL 的颜色, 既是研究石英矿物成因的有效手段之一, 更将是厘定高纯石英类型和矿石分类分级的关键技术指标之一。

2.2.4 石英杂质元素含量特征对花岗岩演化程度的限定

初步研究显示, 不同花岗岩成因的石英矿物具有 Ti 含量下降, 而 Al 以及亲石元素(Li、Na、Al、P 和 K)含量则相对升高的特征, 这可能与岩浆结晶分异演化的程度密切相关(Müller et al., 2002; Breiter et al., 2009; Jacamon et al., 2009; Beurlen et al., 2011)。例如, 低分异演化花岗伟晶岩具有相当高的 Ti、Mg、Ca 和 Cr 含

量, 而高分异演化的花岗岩伟晶岩则具有高的 Fe、Li 和 B 含量特征, 杂质元素总含量也相应的升高(Larsen et al., 2000)。花岗岩石英中 Li 分配可能受控于熔体结晶时, 熔体中 Li 的聚集程度(Jacamon et al., 2009)的影响。Al 分配则与熔体的铝饱和指数呈正相关关系(Breiter et al., 2013)。研究显示, 石英矿物的 Ge/Ti 值是非常可靠地指示花岗岩分异演化的指标(Larsen et al., 2004; Monnier et al., 2018)。花岗岩中石英矿物微量元素特征研究显示, S 型花岗岩石英矿物具有相对 A 型花岗岩 ($Al \leq 600 \times 10^{-6}$) 更高含量的 Al (达 $1\,000 \times 10^{-6}$)(Jacamon et al., 2009)。巴西东北部的 Borborema 伟晶岩省, 花岗伟晶岩石英矿物核部以异常高的 Ge 富集 ($10.4 \times 10^{-6} \sim 23.2 \times 10^{-6}$) 为特征, Al、Li、B、Ge 和 Ti 富集程度可以很好的指示花岗伟晶岩的演化程度及稀有金属元素成矿潜力(Beurlen et al., 2011)。天然石英矿物中的 Al、Rb、Ge、Li 和 Ti 的分布特征, 不仅可以指示岩浆分异演化的程度和结晶的温度, 还可以指示该岩体的金属成矿潜力(Monnier et al., 2018)。

2.2.5 石英杂质元素含量特征对斑岩热液矿床成矿过程的限定

此方面的研究文献过去相对较少, 但却是近年来的研究热点, 其中以斑岩热液体系的石英研究最多且最具代表性。例如, 美国蒙大纳州 Butte 斑岩铜矿的热液石英矿物杂质元素主要为 Al、P、Ti 和 Fe, 其中高温石英 Al 含量分布范围为 $50 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$, 低温石英 Al 含量分布范围则为 $400 \times 10^{-6} \sim 3\,600 \times 10^{-6}$, 其次是 P 含量 $25 \times 10^{-6} \sim 75 \times 10^{-6}$, P 在不同世代石英矿物中出现一定的分异特征, 可能指示了流体的演化过程(Rusk et al., 2006)。蒙古奥尤陶勒盖和 Zesen Uul 斑岩铜矿的热液石英矿物有四个世代, 其杂质元素含量研究显示 Al 和 K 富集呈正相关关系, 石英矿沉淀的环境 pH 处于波动状态, 石英中 Al 的高度分异富集可能指示了硫化物的大量沉淀开始, CL 发冷光的石英具有低 Ti、Al、K 和 Fe 的特征(Müller et al., 2010)。华南大宝山斑岩钼矿石英具有较高 Ti 含量, 变化范围为 $24 \times 10^{-6} \sim 89 \times 10^{-6}$ (Mao et al., 2017)。广东园珠顶斑岩铜矿热液石英杂质元素以 Al、Ti、Ca、Li 和 Ge, 早期钾长石化高温石英矿物富集 Ti ($25 \times 10^{-6} \sim 36.3 \times 10^{-6}$), 次之为 Al ($48.110^{-6} \sim 101 \times 10^{-6}$), 而晚期低温绢云母化阶段石英富集 Al ($14.2 \times 10^{-6} \sim 243 \times 10^{-6}$), 次之为 Ti ($2.91 \times 10^{-6} \sim 26.5 \times 10^{-6}$), 记录了成矿流体从高温

到低温的演化过程(Mao et al., 2018)。此外,还有砂卡岩、浅层低温热液矿成因石英等研究很多,就不再赘述。

2.2.6 石英杂质元素含量特征对成岩与成矿过程的限定

岩浆-热液演化过程的研究是当前地学研究的重点、难点和热点,其中通过石英矿物杂质元素分布特征来研究岩浆热液过程的成果也不少,尤为突出的是研究与花岗岩有关钨锡等高温热液矿较多。例如,捷克 Cinovec 花岗岩有关的 Li-Sn-W 矿床,花岗岩、云英岩和石英脉的石英矿物杂质元素含量分布特征,其中云英岩和石英脉都具有低杂质元素含量特征(杂质元素总量 $\leq 75.2 \times 10^{-6}$),而更晚期的低温石英则具有 Al($> 1\,000 \times 10^{-6}$)和 Li($\sim 100 \times 10^{-6}$)的特征(Breiter et al., 2017)。捷克和德国交界处的 Knöttel 花岗岩(富 Li、F)复式岩体中伟晶岩、云英岩和石英脉的石英矿物杂质元素分布特征研究显示,伟晶岩的石英相对火山岩的石英矿物的 Al、Li、Rb 和 Ge 具有极高富集程度(Peterková et al., 2019)。其中,岩浆阶段具有高 Li/Ti 或 Al/Ti 值特征,迁移阶段为中等程度的 Li/Ti 值,低温阶段具有低 Li/Ti 或 Al/Ti 值特征,记录了岩浆-热液演化整个过程(Peterková et al., 2019)。此外,岩浆-热液演化成因的贵金属矿床,显示石英矿物杂质元素分布特征记录贵金属沉淀成矿过程(Tanner et al., 2013)。

因此,基于钨锡和金等热液矿床热液演化过程研究,重点开展的岩浆-热液演化产物之一的贯通性矿物,石英矿物的研究,分析其杂质元素分布特征。例如,Al、Li、B、Ge 和 Ti 等特征元素在石英矿物中分布特征和分配机制,将是研究高纯石英地质提纯过程的理论基础。

3 石英杂质元素赋存特征对高纯石英的找矿的指示

3.1 热液金属矿床石英脉的中低端高纯石英成矿潜力

阿尔卑斯山的脉石英研究显示,环境温度低于 300 °C 时形成的石英具有高 Al 和 Li 等微量元素含量,而 400 °C 左右形成的石英则具有相对低的 Al 和 Li 等微量元素含量,Al 具有明显的偏向分配于低温石英矿物中(Jourdan et al., 2009a, 2009b)。卡林型金矿、浅成低温热液型银矿、斑岩铜矿和 MVT 铅锌矿石英微量元素含量特征对比研究显示,低于 300 °C 环境下形成

的石英矿物 Al 含量高出 400 °C 左右形成的石英矿两个数量级,但是 Ti 则在 400 °C 左右环境形成的石英中富集到可以计算 Ti 含量地质温度计的水准(Rusk et al., 2011),即开始影响高纯石英矿物的品级。因此,低温环境(< 300 °C)是不利于形成高纯石英矿床的。此外,热液石英脉的成因类型较多,成矿的热液石英脉相对富集包裹体等,可能不利于形成高纯石英矿,而非成矿或者是成矿元素迁移后形成的石英脉,可能具有一定的高纯石英成矿潜力。东秦岭卢氏地区 4N5 级伟晶岩型高纯石英矿床石英矿 Ti 地质温度研究揭示,高纯石英的形成温度范围为 431~458 °C,以及美国垄断的世界高端高纯石英原产地 Spruce Pine 花岗伟晶岩的石英成矿温度为 420~438 °C(Zhang et al., 2022),这对高端高纯石英形成的理想温度进行更精确地限定为 420~460 °C,具有明确了高端高纯石英的找矿勘查标志,即成矿温度标志。

3.2 钨锡矿床云英岩和石英脉的中低端高纯石英成矿潜力

捷克 Zinnwald 地区的 Sn-W-Li 矿床中云英岩的石英矿物杂质元素分布特征研究显示,云英岩中石英矿物具有低含量杂质元素特征(Breiter et al., 2017)。因此,钨锡矿床中云英岩可能具有形成高纯石英矿床的潜力。然而同样是高温热液成因的 Mo-W 矿床相关的花岗岩-伟晶岩-云英岩系统的石英,则具有高杂质元素含量特征(Peterková et al., 2019),因此可能难以形成高纯石英矿床。中国华南是大型、超大型钨锡矿床聚集地区,与钨锡成矿有关的花岗岩,发育大量的云英岩化和石英脉,石英矿物作为伴生资源,具有巨大高纯石英成矿潜力,是重要的找矿方向之一。

3.3 变质重结晶石英的中高端高纯石英成矿潜力

德国的变质成因石英矿物(杂质元素 $\leq 70 \times 10^{-6}$)相对热液成因石英矿物的杂质元素含量要低,主要原因可能是石英矿物的重结晶作用具有剔除体系中杂质元素的效应(Monecke et al., 2002; Van den Kerkhof et al., 2004)。例如,挪威蓝晶石石英岩中石英矿物(杂质元素总量 $\leq 50 \times 10^{-6}$),具有形成高纯石英矿床的潜力。俄罗斯乌拉尔地区变质作用,石英矿物重结晶过程致使杂元素被清除,从而形成高纯石英矿床(Götze et al., 2017)。因此,经历了变质重结晶过程的石英岩、砂岩等具有形成高纯石英矿的潜力,在中国寻找经历了高温高压变质重结晶作用的石英岩或石英砂岩可能是重要找矿方向之一。

3.4 花岗伟晶岩的中高端高纯石英成矿潜力

挪威 Froland 和 Evje-Iveland 地区的花岗伟晶岩和热液石英脉的研究,初步认为建立在花岗岩演化程度的研究基础上,并结合系统石英矿物微量元素分析,可能是实现高纯石英矿床的找矿突破关键基础(Larsen et al., 2000; Müller et al., 2015; Peterková et al., 2019)。捷克 Bohemian 地区的 LCT 型伟晶岩石英矿物微量元素特征研究显示,伴随着岩浆分异演化程度升高,石英矿物的 Ti 含量降低,Al 含量则出现显著的升高(Breiter et al., 2014)。此外,Bohemian 地区的高分异演化的花岗伟晶岩的石英矿物研究显示,石英矿物虽然具有明显的低 Al 和 Li 含量,但具有非常高的 Ge 含量,导致石英矿物杂质元素总量偏高。研究显示,Bohemian 地区只有 NYF 型(Nb-Y-F)伟晶岩的石英矿物的杂质元素含量非常低(Breiter et al., 2014),具有高纯石英成矿的潜力。因此,寻找中国 NYF 型伟晶岩或花岗伟晶岩,或相似地质环境形成的花岗伟晶岩,可能是中国高纯石英找矿方向之一。

3.5 石英杂质元素地质剔除过程研究意义和展望

以上梳理主要是国内外天然石英矿物杂质元素分布特征,以及初步的岩浆-热液演化过程研究认识。杂质元素在天然石英矿物的分布特征,只是石英矿物杂质元素地质剔除并提纯过程一个阶段。而要解决高纯石英找矿勘查的突破,只有石英矿物杂质元素分布特征的研究还不够,应该着重高纯石英矿床形成的地质背景、物质来源、物质组分、迁移分散富集过程的物理化学条件、杂质元素在石英及其共生矿物的分配机制等,即杂质元素剔除过程的研究,建立不同等级高纯石英矿床地质提纯模型,并指导找矿勘查。

此外,花岗岩、花岗伟晶岩是地壳中成因复杂的岩浆岩,而高纯石英矿床的形成可能与此关系非常密切,其形成可能受控特殊的地质构造背景,如造山带的碰撞过程、岩浆物源区、结晶分异演化程度,以及成岩的物理化学条件和围岩环境等。中国的大地构造演化史丰富多彩,具有多时代多板块碰撞拼接的演化史,形成中国广泛分布的多时代造山带,同时形成了广泛分布的花岗岩和花岗伟晶岩省,具有形成花岗岩有关的高纯石英矿床的巨大潜力。

4 结论

(1)控制 4N 以上中高端高纯石英主要是类质同

象,主要有 B、Li、Al、Ge、Ti、Fe、Mn、K 和 P 等元素。

(2)成矿温度可以作为高纯石英找矿勘查标志,东秦岭和 Spruce Pine 花岗伟晶岩型高纯石英形成的理想温度为 420~460 °C;中国高纯石英找矿方向有:变质重结晶石英、钨锡矿床云英岩和石英脉、花岗伟晶岩、高分异演化花岗岩,其中 4N 以上中高端高纯石英很有可能为非成矿花岗伟晶岩。

(3)石英杂质元素地质提纯过程研究,包括地质背景、物质组成、物质来源、控制因素等与成矿有关的理论,除了能够很好的指示高纯石英找矿,同时是示踪岩浆-热液演化与钨锡铌钽锂等热液成矿过程的关键。

参考文献(References):

- 高晓英,郑永飞.金红石 Zr 和锆石 Ti 含量地质温度计[J].岩石学报,2011,27(2):417-432.
- GAO Xiaoying, ZHENG Yongfei. On the Zr-in-rutile and Ti-in-zircon geothermometers[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(2): 417-432.
- 顾真安,同继锋,崔源声.建材非金属矿产资源强国战略研究[J].中国工程科学,2019,21(1):104-112.
- GU Zhenan, TONG Jifeng, CUI Yuansheng, et al. Strategic Research on Nonmetallic Mineral Resources for Building Materials in China[J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(1): 104-112.
- 郭文达,韩跃新,朱一民,等.高纯石英砂资源及加工技术分析[J].金属矿山,2019,48(2):22-28.
- GUO Wenda, HAN Yuexin, ZHU Yimin, et al. Analysis of High-purity Quartz Sand Resources and It's Processing Technologies[J]. Metal Mine, 2019, 48(2): 22-28.
- 贺贤举,管俊芳,陈志强,等.安徽某地石英矿的工艺矿物学研究[J].硅酸盐通报,2018,37(8):2543-2547+2554.
- HE Xianju, GUAN Junfang, CHEN Zhiqiang, et al. Study on Process Mineralogy of Quartz Ore in Anhui Province[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2018, 37(8): 2543-2547+2554.
- 焦丽香.我国脉石英资源开发利用现状及供需分析[J].中国非金属矿工业导刊,2019,(2):11-14.
- JIAO Lixiang. Current Situation and Supply Demand Analysis of the Development and Utilization of Vein Quartz Resources in China[J]. China Non-Metallic Minerals Industry, 2019, (2): 11-14.
- 刘国库,张文军,马正先,等.硅石选矿提纯工艺研究现状[J].有色矿冶,2007,23(6):26-30.
- LIU Guoku, ZHANG Wenjun, MA Zhengxian, et al. Present Situation of Researching on Purifying Silica by Mineral Process-

- ing[J]. *Nonferrous Mining and metallurgy*, 2007, 23(6): 26–30.
- 李金超, 栗亚芝, 孔会磊. 中国高纯石英产业链现状及发展建议[J]. *西北地质*, 2023, 56(5): 214–222.
- LI Jinchao, LI Yazhi, KONG Huilei. Current Situation and Development Suggestions of China's High-Purity Quartz Industry Chain[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(5): 214–222.
- 潘兆鲁. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1993.
- PAN Zhaolu. Crystallography and Mineralogy [M]. The Geological Publishing House, 1993.
- 申士富. 高纯石英砂研究与生产现状[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2006, (5): 13–16.
- SHEN Shifu. The Actuality of Study and Manufacture in Higher Purity Quartz[J]. *China Non-Metallic Minerals Industry*, 2006, (5): 13–16.
- 孙亚东, 严奉林. 不同成因类型石英与石英玻璃气泡缺陷间关系探讨[J]. *江苏地质*, 2005, 29(4): 204–206.
- SUN Yadong, YAN Fenglin. Discussions on bubble defect relationship of quartz and quartz glass of different origins[J]. *Journal of Geology*, 2005, 29(4): 204–206.
- 唐宏, 张辉. 可可托海 3 号伟晶岩脉石英中微量元素组成特征与岩浆-热液演化[J]. *矿物学报*, 2018, 38(1): 15–24.
- TANG Hong, ZHANG Hui. Characteristics of Trace Elements in Quartz from No. 3 Pegmatite, Koktokay area, Xinjiang Autonomous Region, China and implication for Magmatic-Hydrothermal Evolution[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2018, 38(1): 15–24.
- 田冲, 寿立永, 崔拥军, 等. 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*, 2022, 41(6): 1147–1158.
- TIAN Chong, SHOU Liyong, CUI Yongjun, et al. Characteristics and quality influencing factors of vein quartz deposit for high-purity quartz in Ankang area, South Qinling Mountains[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2022, 41(6): 1147–1158.
- 王勇. 西藏班公湖-怒江成矿带西段角闪岩矿床成矿作用及找矿预测[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- WANG Yong. Metallogenesis and Prospecting Prediction of Jiaoxi Tungsten Deposit in the Western Section of the Bangong Lake Nujiang Metallogenic Belt, Tibet [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- 吴蒙, 秦云虎, 王晓青, 等. 宁东地区晚古生代煤中硫的地化特征及其对有害元素富集的影响[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(S2): 932–942.
- WU Meng, QIN Yunhu, WANG Xiaoqing, et al. Geochemical characteristics of sulfur and its impact on accumulation of hazardous trace elements in late Paleozoic coal from Ningdong area[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(S2): 932–942.
- 杨晓勇, 孙超, 曹荆亚, 等. 高纯石英的研究进展及发展趋势[J]. *地学前缘*, 2022, 29(1): 231–244.
- YANG Xiaoyong, SUN Chao, CAO Jingya, et al. High purity quartz: Research progress and perspective review[J]. *Earth Science Frontiers*, 2022, 29(1): 231–244.
- 张海敏, 朱黎宽, 赵海波, 等. 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*, 2022a, 42(4): 153–158.
- ZHANG Haiqi, ZHU Likuan, ZHAO Haibo, et al. 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*, 2022a, 42(4): 153–158.
- 张海敏, 谭秀民, 马亚梦, 等. 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*, 2022b, 42(5): 1–7.
- ZHANG Haiqi, TAN Xiumin, MA Yameng, et al. Geological characteristics of pegmatite type high-purity quartz in altai, xinjiang and preparation technology of 4N8 grade products[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022b, 42(5): 1–7.
- 张晔. 美国 Spruce Pine 和新疆阿尔泰伟晶岩地质—地球化学特征和高纯石英成矿前景[D]. 南京: 南京大学, 2010.
- ZHANG Ye. Geological and geochemical characteristics of the Spruce Pine pegmatite in the United States and the prospect of high-purity quartz mineralization in Altay, Xinjiang[D]. Nanjing: Nanjing University, 2010.
- 张晔, 陈培荣. 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*, 2010, 16(4): 426–435.
- ZHANG Ye, CHEN Peirong. 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*, 2010, 16(4): 426–435.
- 周永恒, 顾真安. 石英玻璃原料矿的流体包裹体特征[J]. *矿物学报*, 2002, 22(2): 143–146.
- ZHOU Yongheng, GU Zhenan. Characteristics of Fluid Inclusions in Raw Minerals for Quartz Glass[J]. *Acta Mineralogica Sinica* | *Acta Mineral Sin*, 2002, 22(2): 143–146.
- Ackerson M R, Tailby N D, Watson E B. Trace elements in quartz shed light on sediment provenance[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(6): 1894–1904.
- Beurlen H, Muller A, Silva D, et al. Petrogenetic significance of LA-ICP-MS trace-element data on quartz from the Borborema Pegmatite Province, northeast Brazil[J]. *Mineralogical Magazine*, 2011, 75(5): 2703–2719.
- Breiter K, Ackerman L, Düršová J, et al. Trace element composition of quartz from different types of pegmatites: A case study from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif (Czech Republic)[J]. *Mineralogical Magazine*, 2014, 78(3): 703–722.
- Breiter K, Ackerman L, Svojtka M, et al. Behavior of trace elements

- in quartz from plutons of different geochemical signature: A case study from the Bohemian Massif, Czech Republic[J]. *Lithos*, 2013, 175-176: 54-67.
- Breiter K, Ďurišová J, Dosbaba M. Quartz chemistry – A step to understanding magmatic-hydrothermal processes in ore-bearing granites: Cínovec/Zinnwald Sn-W-Li deposit, Central Europe [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 90: 25-35.
- Breiter K, Müller A. Evolution of rare-metal granitic magmas documented by quartz chemistry[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2009, 21(2): 335-346.
- Bruhn F, Bruckschen P, Meijer J, et al. Cathodoluminescence investigations and trace-element analysis of quartz by micro-PIXE; implications for diagenetic and provenance studies in sandstone[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1996, 34(6): 1223-1232.
- Černý P, Ercit T S. The classification of granitic pegmatites revisited[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2005, 43(6): 2005-2026.
- Demars C, Pagel M, Deloule E, et al. Cathodoluminescence of quartz from sandstones; interpretation of the UV range by determination of trace element distributions and fluid-inclusion PTX properties in authigenic quartz[J]. *American Mineralogist*, 1996, 81(7-8): 891-901.
- Dennen W. Trace elements in quartz as indicators of provenance[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1967, 78(1): 125-130.
- Dennen W H. Impurities in quartz[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1964, 75(3): 241-246.
- Dennen W H. Stoichiometric substitution in natural quartz[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1966, 30(12): 1235-1241.
- Douce A E P. Titanium substitution in biotite: an empirical model with applications to thermometry, O_2 and H_2O barometries, and consequences for biotite stability[J]. *Chemical Geology*, 1993, 108(1-4): 133-162.
- Fanderlik I. Silica glass and its application [M]. Elsevier, 1991.
- Flem B, Larsen R B, Grimstedt A, et al. In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 2002, 182(2-4): 237-247.
- Götte T. Trace element composition of authigenic quartz in sandstones and its correlation with fluid-rock interaction during diagenesis[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2018, 435(1): 373-387.
- Götte T, Ramseyer K. Trace element characteristics, luminescence properties and real structure of quartz [A]. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*[M]. Springer, 2012, 265-285.
- Götte T, Ramseyer K, Pettke T, et al. Implications of trace element composition of syntaxial quartz cements for the geochemical conditions during quartz precipitation in sandstones[J]. *Sedimentology*, 2013, 60(5): 1111-1127.
- Götze J. Chemistry, textures and physical properties of quartz—geological interpretation and technical application[J]. *Mineralogical Magazine*, 2009, 73(4): 645-671.
- Götze J, Lewis R. Distribution of REE and trace elements in size and mineral fractions of high-purity quartz sands[J]. *Chemical Geology*, 1994, 114(1-2): 43-57.
- Götze J, Pan Y, Müller A, et al. Trace element compositions and defect structures of high-purity quartz from the southern Ural region, Russia[J]. *Minerals*, 2017, 7(10): 189.
- Götze J, Plötze M. Investigation of trace-element distribution in detrital quartz by Electron Paramagnetic Resonance (EPR)[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1997: 529-538.
- Götze J, Plötze M, Graupner T, et al. Trace element incorporation into quartz: a combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(18): 3741-3759.
- Götze J, Plötze M, Habermann D. Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz—a review[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2001, 71(3-4): 225-250.
- Götte T, Pettke T, Ramseyer K, et al. Cathodoluminescence properties and trace element signature of hydrothermal quartz: A fingerprint of growth dynamics[J]. *American Mineralogist*, 2011, 96(5-6): 802-813.
- Hallbauer D. The use of selected trace elements in vein quartz and quartz pebbles in identifying processes of formation and source rocks[J]. *Geological Society of South Africa*, 1992, 24: 157-159.
- Henry D J. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms: American Mineralogist[J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(2-3): 316-328.
- Herrera R, Heurtebise M. Neutron activation analysis of trace elements in quartz sands: Its possibilities in the assessment of provenance[J]. *Chemical Geology*, 1974, 14(1): 81-93.
- Hervig R L, Peacock S M. Implications of trace element zoning in deformed quartz from the Santa Catalina mylonite zone[J]. *The Journal of Geology*, 1989, 97(3): 343-350.
- Huang R, Audétat A. The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 84: 75-89.
- Jacamon F, Larsen R B. Trace element evolution of quartz in the charnockitic Kleivan granite, SW-Norway: The Ge/Ti ratio of quartz as an index of igneous differentiation[J]. *Lithos*, 2009, 107(3-4): 281-291.
- Jourdan A L, Vennemann T, Mullis J, et al. Oxygen isotope sector zoning in natural hydrothermal quartz[J]. *Mineralogical Magazine*, 2009a, 73(4): 615-632.

- Jourdan A L, Vennemann T W, Mullis J, et al. Evidence of growth and sector zoning in hydrothermal quartz from Alpine veins[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2009b, 21(1): 219–231.
- Kraishan G, Rezaee M, Worden R, et al. Significance of trace element composition of quartz cement as a key to reveal the origin of silica in sandstones: an example from the Cretaceous of the Barrow sub-basin, Western Australia[J]. *Special Publication-International Association of Sedimentologists*, 2000, 29: 317–332.
- Landtwing M R, Pettke T. Relationships between SEM-cathodoluminescence response and trace-element composition of hydrothermal vein quartz[J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(1): 122–131.
- Larsen R B, Henderson I, Ihlen P M, et al. Distribution and petrogenetic behaviour of trace elements in granitic pegmatite quartz from South Norway[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, 147(5): 615–628.
- Larsen R B, Polve M, Juve G. Granite pegmatite quartz from Evje-Iveland: trace element chemistry and implications for the formation of high-purity quartz[J]. *Norges Geologiske Undersøkelse*, 2000, 436: 57–66.
- Lehmann G, Bambauer H U. Quartz crystals and their colors[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1973, 12(4): 283–291.
- Lehmann K, Berger A, Gotte T, et al. Growth related zonations in authigenic and hydrothermal quartz characterized by SIMS-, EPMA-, SEM-CL- and SEM-CC-imaging[J]. *Mineralogical Magazine*, 2009, 73(4): 633–643.
- Müller A, Herrington R, Armstrong R, et al. Trace elements and cathodoluminescence of quartz in stockwork veins of Mongolian porphyry-style deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 2010, 45(7): 707–727.
- Müller A, Ihlen P M. Trace elements of pegmatitic quartz and their regional distribution in two pegmatite fields of southern Norway [C]. Springer, 2012, 445–451.
- Müller A, Ihlen P M, Snook B, et al. The chemistry of quartz in granitic pegmatites of southern Norway: Petrogenetic and economic implications[J]. *Economic Geology*, 2015, 110(7): 1737–1757.
- Müller A, Ihlen P M, Wanvik J E, et al. High-purity quartz mineralisation in kyanite quartzites, Norway[J]. *Mineralium Deposita*, 2007, 42(5): 523–535.
- Müller A, Kronz A, Breiter K. Trace elements and growth patterns in quartz: a fingerprint of the evolution of the subvolcanic Podlesí Granite System (Krušné Hory, Czech Republic)[J]. *Bulletin of the Czech Geological Survey*, 2002, 77(2): 77–76.
- Müller A, René M, Behr H J, et al. Trace elements and cathodoluminescence of igneous quartz in topaz granites from the Hub Stock (Slavkovský Les Mts., Czech Republic)[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2003a, 79(3–4): 167–191.
- Müller A, Wiedenbeck M, Kerkhof A M V D, et al. Trace elements in quartz—a combined electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, laser-ablation ICP-MS, and cathodoluminescence study[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2003b, 15(4): 747–763.
- Mao W, Rusk B, Yang F, et al. Physical and chemical evolution of the dabaoshan porphyry Mo deposit, South China: Insights from fluid inclusions, cathodoluminescence, and trace elements in quartz[J]. *Economic Geology*, 2017, 112(4): 889–918.
- Mao W, Zhong H, Zhu W G, et al. Magmatic-hydrothermal evolution of the Yuanzhuding porphyry Cu-Mo deposit, South China: Insights from mica and quartz geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 101: 765–784.
- McCarthy T, Hasty R. Trace element distribution patterns and their relationship to the crystallization of granitic melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(11): 1351–1358.
- Miyoshi N, Yamaguchi Y, Makino K. Successive zoning of Al and H in hydrothermal vein quartz[J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(2–3): 310–315.
- Monecke T, Kempe U, Götz J. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 202(3–4): 709–724.
- Monnier L, Lach P, Salvi S, et al. Quartz trace-element composition by LA-ICP-MS as proxy for granite differentiation, hydrothermal episodes, and related mineralization: The Beauvoir Granite (Echassières district), France[J]. *Lithos*, 2018, 320: 355–377.
- Muller A, Knies J. Trace elements and cathodoluminescence of detrital quartz in Arctic marine sediments—a new ice-rafted debris provenance proxy[J]. *Climate of the Past*, 2013, 9(6): 2615–2630.
- Perny B, Eberhardt P, Ramseyer K, et al. Microdistribution of Al, Li, and Na in α quartz: Possible causes and correlation with short-lived cathodoluminescence[J]. *American Mineralogist*, 1992, 77(5–6): 534–544.
- Peterková T, Dolejš D. Magmatic-hydrothermal transition of Mo-W-mineralized granite-pegmatite-greisen system recorded by trace elements in quartz: Krupka district, Eastern Krušné hory/Erzgebirge[J]. *Chemical Geology*, 2019, 523: 179–202.
- Platias S, Vatalis K I, Charalabidis G. Innovative Processing Techniques for the Production of a Critical Raw Material the High Purity Quartz[J]. *Procedia Economics and Finance*, 2013, 5: 597–604.
- Presnall D C. Phase diagrams of Earth-forming minerals[J]. *Mineral physics and crystallography: A handbook of physical constants*, 1995, 2: 248–268.
- Roedder E. Fluid inclusion analysis-Prologue and epilogue[J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(3): 495–507.
- Rossman G R, Weis D, Wasserburg G. Rb, Sr, Nd and Sm concentrations in quartz[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(9): 2325–2329.
- Ruffini R, Borghi A, Cossio R, et al. Volcanic quartz growth zoning identified by cathodoluminescence and EPMA studies[J]. *Mineralogical Acta*, 2002, 139(1–4): 151–158.
- Rusk B. Cathodoluminescent textures and trace elements in hydrothermal quartz [A]. Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics[M]. Springer, 2012, 307–329.
- Rusk B, Koenig A, Lowers H. Visualizing trace element distribution in quartz using cathodoluminescence, electron microprobe, and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *American Mineralogist*, 2011, 96(5–6): 703–708.
- Rusk B G, Lowers H A, Reed M H. Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation[J]. *Geology*, 2008, 36(7): 547–550.
- Rusk B G, Reed M H, Dilles J H, et al. Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content in quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana[J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(8–9): 1300–1312.
- Seyedolali A, Krinsley D H, Boggs Jr S, et al. Provenance interpretation of quartz by scanning electron microscope–cathodoluminescence fabric analysis[J]. *Geology*, 1997, 25(9): 787–790.
- Stevens-Kalceff M A. Cathodoluminescence microcharacterization of point defects in α -quartz[J]. *Mineralogical Magazine*, 2009, 73(4): 585–605.
- Suttner L J, Leininger R K. Comparison of the trace element content of plutonic, volcanic, and metamorphic quartz from southwestern Montana[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1972, 83(6): 1855–1862.
- Swamy V, Saxena S K, Sundman B, et al. A thermodynamic assessment of silica phase diagram[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1994, 99(B6): 11787–11794.
- Takahashi R, Müller A, Matsueda H, et al. Cathodoluminescence and trace elements in quartz: clues to metal precipitation mechanisms at the Asachinskoe gold deposit in Kamchatka [C]. 21st Century COE for Neo-Science of Natural History, Hokkaido University, 2008, 175–184.
- Tanner D, Henley R W, Mavrogenes J A, et al. Combining in situ isotopic, trace element and textural analyses of quartz from four magmatic-hydrothermal ore deposits[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2013, 166(4): 1119–1142.
- Thomas J B, Watson E B, Spear F S, et al. TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2010, 160(5): 743–759.
- Thomas J B, Watson E B, Spear F S, et al. TitaniQ recrystallized: experimental confirmation of the original Ti-in-quartz calibrations[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2015, 169(3): 27.
- Van den Kerkhof A M, Kronz A, Simon K, et al. Fluid-controlled quartz recovery in granulite as revealed by cathodoluminescence and trace element analysis (Bamble sector, Norway)[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, 146(5): 637–652.
- Van den Kerkhof A M, Hein F U. Fluid inclusion petrography[J]. *Lithos*, 2001, 55: 27–47.
- Wark D A, Watson E B. TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer[J]. *Contributions To Mineralogy And Petrology*, 2006, 152(6): 743–754.
- Watt G R, Wright P, Galloway S, et al. Cathodoluminescence and trace element zoning in quartz phenocrysts and xenocrysts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(20): 4337–4348.
- Weil J. EPR of iron centres in silicon dioxide[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 1994, 6(1–2): 1–16.
- Weil J A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1984, 10(4): 149–165.
- Wu C M, Chen H X. Revised Ti-in-biotite geothermometer for ilmenite- or rutile-bearing crustal metapelites[J]. *Science Bulletin*, 2015, 60(1): 116–121.
- Zhang Y, Cheng J, Tian J, et al. Texture and trace element geochemistry of quartz in skarn system: Perspective from Jiguanzui Cu–Au skarn deposit, Eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 109: 535–544.
- Zhang Y, Zhao H B, Liu L, et al. Timing of granite pegmatite-type high-purity quartz deposit in the Eastern Qinling, China: constraints from in-situ LA-ICP-MS trace analyses of quartz and monazite U–Pb dating[J]. *Acta Geochimica*, 2022, 41(2): 197–207.