

# 东秦岭花岗伟晶岩中高纯石英矿物的可利用性研究

赵金洲<sup>1,2</sup>, 张驰<sup>1,2</sup>, 张森森<sup>1,2,4\*</sup>, 王安书<sup>1,2</sup>, 吴承泉<sup>1,3</sup>, 张正伟<sup>1,3</sup>

1. 河南省自然资源科技创新中心矿物新材料高值综合评价与利用中心, 郑州 450000;

2. 河南省有色金属地质矿产局第五地质大队, 郑州 450000; 3. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 4. 河南有色金源实业有限公司, 河南 尉氏 475500

高纯石英砂是高科技行业关键性原料之一 (Platias et al., 2013; 黄琳等, 2018), 对脉石英和花岗伟晶岩中的石英进行提纯加工是制备高纯石英砂的主要途径, 而高纯石英矿物的特性是影响高纯石英砂产品质量的关键因素 (田青越等, 2016; 汪灵, 2019; 吴逍等, 2017)。美国尤尼明公司凭借北卡罗来纳州 Spruce Pine 地区优质的花岗质伟晶岩, 持续垄断着纯度达到 4N8 级 (99.998%) 以上的国际高端高纯石英砂市场 (邵厥年和陶维屏, 2010; 贾德龙等, 2019)。我国是高纯石英消费大国, 但高端产品长期依赖进口 (Platias et al., 2013; 贾德龙等, 2019)。因此, 寻找矿石质量好、品质稳定、矿体规模大的高纯石英矿床具有重要的经济意义。

最近, 在河南东秦岭-大别造山带出露的花岗伟晶岩中发现了高纯度石英自然矿物 (图 1), 经河南省有色金属地质矿产局与中国科学院地球化学研究所联合攻关研究和野外查证, 认为石英矿物赋存的花岗伟晶岩类型与美国北卡罗来纳州 Spruce Pine 花岗伟晶岩 (张晔和陈培荣, 2010) 相近 (图 1), 岩石造岩矿物组合简单, 除石英外, 其他矿物主要为长石和少量白云母。石英颗粒中少有气液相包裹体, 杂质元素 Al、Fe、Ti、Ca、Mg 等含量较少, 矿物的其他基本特征与国外制备超高纯石英砂原料十分相似。

为了使高纯石英矿物达到超高纯石英程度, 将优选矿石在 850 °C 下煅烧 2 h 后立即水淬, 经颚式破碎机破碎后以玛瑙介质球磨, 得到 0.200~0.355 mm、0.110~0.200 mm、0.074~0.110 mm 3 个粒级的石英砂, 15000 Oe 磁选后进行超声清洗处理。对 0.074~0.110 mm 粒度石英砂反浮选提纯, 在 0.5 L 挂槽浮选机内进行, 保持矿浆质量分数为 20%, 用



图 1 Q01 样品 (A) 与 Spruce Pine 地区花岗伟晶岩 (B) 对比图

稀硫酸调整 pH 值为 1.5~3.5, 调浆 3 min 后, 加入一定量的捕收剂丙撑二胺, 浮选时间为 5 min。浮选后用去离子水洗净石英砂表面残余药剂, 烘干获得浮选精砂。用热混酸 (硫酸: 盐酸: 硝酸 = 3:1:1, 温度 90 °C, 酸浸时间 8 h) 处理浮选精砂去除残余白云母、氧化铁膜和包裹体等杂质。经鉴定, 精矿纯度达到 4 N 级 (99.99%) 以上。

河南省东秦岭-大别造山带花岗伟晶岩类型主要为中粗粒白云母型花岗伟晶岩, 一般规模较大, 从几百米到千余米, 宽从几米到几十米; 以脉状为主, 其次有板状、透镜状及不规则状, 具分枝复合、尖灭再现特点, 有的局部收缩或膨胀。如卢氏县官坡一带的伟晶岩脉展布多受构造裂隙制约, 呈北西-南东向成群平行分布, 中部岩脉密集, 两端稀少。伟晶岩脉侵位于秦岭群黑云斜长片麻岩中。

收稿编号: 2021-168, 2021-11-13 收到, 2021-11-23 改回

基金项目: 河南省有色金属地质矿产局重点科技攻关项目 (KCXM202105); 河南省自然资源厅科技创新项目 (20211572)

第一作者简介: 赵金洲 (1968-), 男, 教授级高工, 研究方向: 矿产地质勘查. E-mail: 435476539@qq.com.

\* 通信作者简介: 张森森 (1985-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 地球化学. E-mail: zsgucas@sina.com.

野外查证了两条含高纯石英花岗伟晶岩脉,岩石类型均为白云母花岗伟晶岩。I号花岗伟晶岩脉宽约5 m,出露长约400 m,走向约300°,倾角60°,沿其走向可见局部呈透镜状,围岩为斜长角闪片岩,片理化明显,脉体由白云母石英花岗伟晶岩组成(图1),矿物组成主要为石英(70%~75%)它形粒状、白云母(20%)片状或厚层状、钾长石(7%~9%)半自形-自形柱状、斜长石(6%~8%)半自形板状及少量电气石。石英呈灰白色、半透明、油脂光泽,粒径0.2~4.0 cm,具波状消光(样号Q01),矿物特征在外观上与Spruce Pine地区花岗伟晶岩十分相似(图1)。II号花岗伟晶岩脉宽10~40 m,走向150°,沿地表出露长约450 m,围岩为斜长角闪片岩。岩石以含白云母花岗伟晶岩为主,呈白色,花岗结构(样号Q02)。岩石中矿物组成主要包括斜长石(50%~55%,主要为钠长石)、石英(40%~45%)、白云母(4%~6%)。石英呈它形粒状,粒径0.05~4.0 cm,具强烈波状消光。伟晶岩脉与围岩接触部位石英颗粒呈细粒状,直径约0.2~0.4 cm,白云母呈片状,矿物的粒径2~5 cm。岩脉内部的石英颗粒和云母明显变大,石英呈灰白色,透明-半透明,油脂光泽,直径2~5 cm不等,白云母片径3~10 cm不等。岩脉边部和围岩交界部位可见充填石英细脉,宽5~10 cm不等,呈浅灰白色(样号Q02)。

除了常规岩石化学分析外,重点分析了制约高纯石英质量的Al、Fe、K、Ti、Ca、Mg、Li杂质元素的含量(田青越等,2016;马超等,2019)。测试分析使用电感耦合等离子体发射光谱仪(制样方法为酸溶法),分析结果显示,Q01、Q02样品中Al、Fe、K、Ti、Ca、Mg 6种主要杂质元素的初始含量均低于Spruce Pine地区的花岗伟晶岩,初始Al含量尤其低(表1)。石英中杂质元素的初始含量较低,具有较高的提纯潜力。制约高纯石英质量的另一个因素是石英中的包裹体和晶格内杂质(田青越等,2016;马超等,2019)。岩石矿物测试分析结果显示,石英均成它形粒状,粒径0.05~4.0 mm不等。石英颗粒均为透明度较高的灰色,具有强油脂光泽,杂质混

溶矿物极少。石英颗粒中流体包裹体含量远低于国内脉石英中的流体包裹体含量(图2)。通过矿物浮选结果对比,石英原砂、浮选精砂和浮选尾砂具有明显的区别(图3),其中浮选精砂具有杂质元素含量低和杂质包裹体较少的特点,选矿实验流程的经济计算结果也显示成本较低。由此认为,这些赋存于花岗伟晶岩中石英矿物通过系列的选矿和提纯,有可能成为生产高纯石英砂的原料。

岩石矿物组合以及石英矿物的结构状态是影响选矿可行性的关键指标。研究显示,岩石中主要矿物成分均为斜长石和石英,次要矿物为白云母和钾长石,黑云母含量很少。对样品进行浮选,分离出石英矿物(图3)。对分离后精砂进行“热混酸”酸浸处理获得精矿,石英砂纯度均达到了4 N级(99.99%)以上(图4)。实验样品与美国尤尼明公司产出的IOTA超高纯石英砂产品相比,Al、Ti、Fe、Na元素相对较高,而P、B、等元素接近了IOTA系列标准。与挪威Crystallites AS公司HPQ石英砂相比,Q02样品杂质含量,除Na元素略高之外,其他杂质含量均低于HPQ石英砂(表2)。

#### 讨论与结论:

(1)高纯度自然石英的形成受制于特定的地质环境,是一种稀缺的矿产资源(Konstantinos et al., 2014)。虽然石英是自然界最丰富的矿物之一,但高纯石英作为一种杂质含量极低的矿物,只有在特

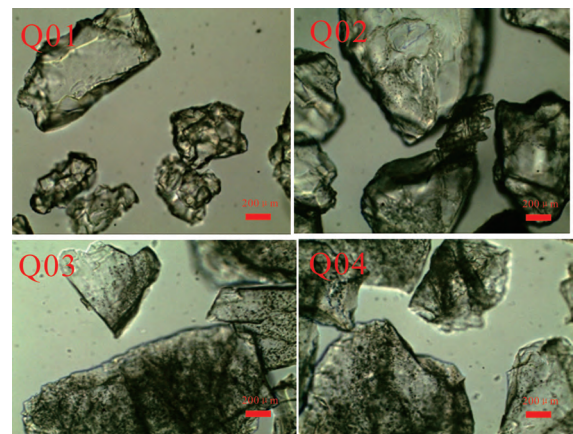


图2 Q01、Q02与安徽凤阳脉石英Q03、Q04矿物包裹体对比

表1 石英矿物主要杂质多元素化学分析

样品 编号	样品种类	石英矿物主要杂质元素初始含量/( $\times 10^{-6}$ )							总杂质/ ( $\times 10^{-6}$ )	最终 Al/ ( $\times 10^{-6}$ )
		Al	Fe	K	Ti	Ca	Mg	Li		
Q01	花岗伟晶岩	13125.70	1388.80	1747.10	32.90	652.40	67.50	13.30	85.20	63.60
Q02		13014.60	563.14	14806.50	2.37	18.59	952.44	15.20	75.53	26.75
SP01	花岗伟晶岩	82590.00	4368.00	10707.00	120.00	10996.00	1260.00	2.51		
SP02		68560.00	4493.00	20667.00	120.00	8211.00	1140.00	1.03		

数据来源:中国科学院合肥物质科学研究院应用技术研究所新能源材料技术与工程研究中心。

定的物理化学条件和极端地质条件下才能形成,由此只有为数不多的石英矿床能够为高纯石英的加工提供原材料 (Gtze, 2009)。我国石英资源储量丰富,多为石英岩、石英砂岩和脉石英,但是能制备高纯石英高端产品的比例极低,导致国内高纯石英砂生产企业严重依赖进口 (焦丽香, 2019)。在河南东秦岭-大别造山带所发现的制备高纯度石英砂的花岗伟晶岩,呈岩脉产出,脉体规模大,岩石类型和石英矿物的结构构造特征类似于 Spruce Pine 花岗伟晶岩,并且其全石英矿物含量 (40% ~ 45%) 大于后者 (25% ~ 35%),有望开发成为制备高纯石英砂的原材料基地。

(2) 高纯石英砂是现代高新技术产业的基础原材料,其质量优劣不仅受制于原料中杂质元素含量高低,更重要的是与原料工艺矿物学特征所决定的杂质可选性有关,亦即石英原料中流体杂质和元素杂质的含量是高纯石英成品质量的重要影响因素之一 (吴道等, 2017)。对于高纯石英原料来讲,包裹体类型和含量都对高纯石英砂的品质有显著影响,一方面构成了杂质元素的主要来源,另一方面也将改变石英工业原料的熔融行为 (郭文达等, 2019)。我国对以石英矿物为原料制备高纯石英砂的相关研究起步晚,其关键技术被国外长期垄断。我们通过初步的研究认为, Q01 和 Q02 样品的流

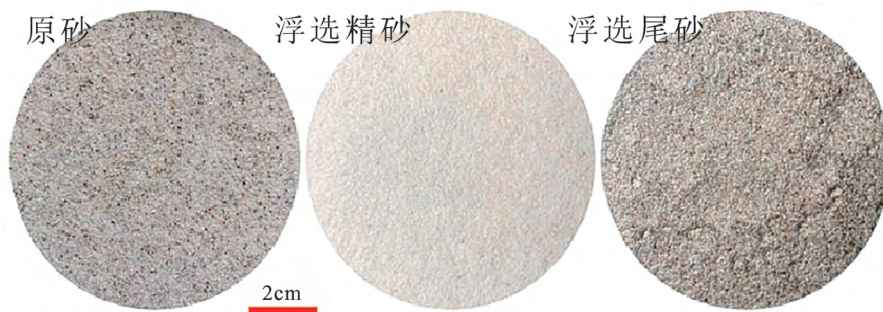


图 3 浮选石英砂样品



图 4 Q01 和 Q02 高纯石英成品砂

表 2 实验样品与 IOTA 产品和 HPQ 石英砂主要杂质化学成分对比

样品编号	原料种类	石英砂 纯度/%	成品石英砂主要元素含量/( $\times 10^{-6}$ )					
			Al	Ti	Fe	Na	P	B
实验样	Q01	99.991	63.60	3.10	$\leq 0.01$	11.90	$\leq 0.01$	$\leq 0.01$
	Q02	99.992	26.75	0.08	2.48	11.54	0.70	Nd
对比样	IOTA-Std		16.20	1.30	0.20	0.90	0.10	0.08
	IOTA-CG		14.70	1.10	0.20	1.00	0.10	0.08
	IOTA-4	花岗伟晶岩	8.60	1.40	0.30	0.30	0.05	0.04
	IOTA-6		8.00	1.40	0.20	0.10	0.05	0.04
	IOTA-8		7.00	1.40	$\leq 0.03$	0.03	0.05	0.04
	HPQ	未知		$\leq 30.00$	$\leq 10.00$	$\leq 3.00$	$\leq 8.00$	$\leq 2.00$

数据来源:张驰等 (2019)。

体包裹体含量远低于国内常用的脉石英提纯的石英砂中的流体包裹体含量,有可能成为生产高纯高质量的石英砂的原料。经过加工的高纯石英砂也显示,其质量已经超越了挪威 Crystallites AS 公司 HPQ 石英砂的质量标准,而原材料中石英矿物的 Al、Fe、Ti、Ca、Mg 等主要杂质的含量低于美国 Unimin 公司原料矿产地,加大石英提纯加工技术的研究力度,精矿纯度有可能达到 5 N 级以上。

(3) 河南东秦岭-大别造山带已发现花岗伟晶岩脉近 7000 条,平均密度约为 86 条/km<sup>2</sup>(卢欣祥等,2010),中大型伟晶岩脉近 400 条(张弛等,2019),东秦岭-大别山造山带高纯石英工业矿床方面具有重大的找矿潜力。最近发现的自然高纯度石英矿物,其原材料主要的杂质含量低于美国 Unimin 公司原料矿产地,可以通过浮选和提纯程序进一步制备高纯石英砂,初步实验即得到了达到国际标准的高纯石英砂样品。若进一步通过关键技术攻关,优化加工、分离、浮选、除杂、提纯工艺流程,有望突破高纯石英高端产品的工业化生产瓶颈。

#### 参考文献 (References):

Gtze J. 2009. Chemistry, textures and physical properties of quartz - geological interpretation and technical application. *Mineralogical Magazine*, 73(4):645-671

Konstantinos I, Vatalis, Georgios, Charalampides, Spiridon, Platias, Nikolas P, Benetis. 2014. Market Developments and Industrial Innovative Applications of High Purity Quartz Refines - ScienceDirect. *Procedia Economics and Finance*. 14(14):624-633

Platias S, Vatalis K I, Charalabidis G. 2013. Innovative Processing Techniques for the Production of a Critical Raw Material the High Purity Quartz. *Procedia Economics & Finance*, 5:597-604

郭文达,韩跃新,朱一民,刘清侠,李艳军. 2019. 高纯石英砂资源及加工技术分析. *金属矿山*, 000(002):22-28

黄琳,孙艳,郭唯明,杨雅淇. 2018. 当前新材料及所需战略性矿产概述. *中国矿业*, 27(8):1-8

贾德龙,张万益,陈丛林,李永胜,吴冬梅,崔敏利,张翠光. 2019. 高纯石英全球资源现状与我国发展建议. *矿产保护与利用*, 5:111-117

焦丽香. 2019. 我国脉石英资源开发利用现状及供需分析. *中国非金属矿工业导刊*, 000(002):11-14

卢欣祥,祝朝辉,谷德敏,张画眠,吴梅,吴艳. 2010. 东秦岭花岗伟晶岩的基本地质矿化特征. *地质论评*, 56(1):21-30

马超,冯安生,刘长森,邵伟华,赵平. 2019. 高纯石英原料矿物学特征与加工技术进展. *矿产保护与利用*, 39(06):52-61

田青越,魏玉燕,张大虎,潘俊良,汤中昉,汪灵. 2016. 用于高纯石英加工的脉石英气液包裹体杂质特征初步研究. 2016 年全国矿物科学与工程学术研讨会摘要集

汪灵. 2019. 石英的矿床工业类型与应用特点. *矿产保护与利用*, 6:39-47

吴道,孙红娟,彭同江,段佳琪,杨红梅,吴瑾萱,喇继德. 2017. 优质石英岩作为高纯石英原料的提纯试验研究. *非金属矿*, 40(1):68-74

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. *高校地质学报*. 16(4):426-435

张弛 张智慧,王安书. 2019. 东秦岭河南段高纯石英原料调查评价报告. 河南省有色金属地质矿产局第五大队(内部资料)

邵厥年,陶维屏. 2010. 矿产资源工业要求手册(2014 年修订版). 北京:地质出版社, 600-650

(本文责任编辑:龚超颖)