

DOI: 10.16788/j.hddz.32-1865/P.2024.02.001

引用格式:李玉钊,李欢,蔡恒安,等.石英的结构和化学组成对矿床成因和找矿勘查的指示及应用[J].华东地质,2024,45(2):135-157.(LI Y Z, LI H, CAI H A, et al. Texture and chemistry of quartz and its applications in ore genesis and mineral exploration[J].East China Geology, 2024, 45(2):135-157.)

石英的结构和化学组成对矿床成因和找矿勘查的指示及应用

李玉钊¹,李欢²,蔡恒安²,靳晓野¹

(1.中国地质大学(武汉)资源学院和地质过程与矿产资源国家重点实验室,湖北 武汉 430074;

2.湖北省地质局第一地质大队,湖北 大冶 435100)

摘要: 石英作为多种矿床类型中的常见矿物之一,一直是矿床学家和勘查学家重点关注的对象。随着近年来高空间分辨率观测手段和微区分析技术的飞速发展,石英的结构和化学组成研究在揭示矿床成因和指导找矿勘查工作中发挥出越来越重要的作用。鉴于此,文章对近年来不同类型矿床中的石英结构和化学组成特征及其在成矿研究和找矿勘查中的应用进行了综述,重点介绍了热液矿床中石英的结构特征和世代关系的详细厘定,继而结合石英及其包裹体中的元素和同位素体系特征,阐述了石英化学组成对成矿物质来源的示踪、成矿作用过程的反演、成矿物质富集机制的揭示和成矿时代的约束,探讨了石英化学组成及矢量变化在成矿潜力分析、成矿类型判别和矿化位置圈定等方面的指示意义。文章还提出了当前该研究领域存在的主要问题,并对未来的研究方向进行了分析与展望。

关键词: 石英矿物学特征;石英结构;石英化学组成;矿床成因;找矿勘查

中图分类号: P619.23⁺3

文献标识码: A

文章编号: 2096-1871(2024)02-135-23

硅是地壳中丰度最高的元素之一,石英作为硅的氧化物,可广泛形成于与岩浆活动、沉积过程和变质作用密切相关的多种矿床类型中。例如,与岩浆活动密切相关的斑岩型、矽卡岩型和浅成低温热液型矿床中,普遍发育与不同岩浆-热液过程相关的石英,其结构和共生矿物组成呈现一定规律性的变化^[1-2]。在沉积成因的铝土矿和锰矿床中,可观察到大量与矿石矿物共生的自生石英和碎屑石英^[3-4]。与造山变质作用相关的造山型金矿床中,石英和其他矿石或脉石矿物组成的含金石英脉是最常见的矿化形式^[5]。因此,石英被视为解译成矿作用过程及相关地质事件的重要载体之一。早期研究多侧

重于对石英在不同矿床类型中的空间分布、结构形态以及共生矿物组成等特征的宏观分析,并依据其物理性质(如硬度、密度和折射率等)进行鉴定或分类^[6-8]。近年来,随着多种高空间分辨率观测手段和微区分析技术的飞速发展,石英中蕴含的成矿与找矿信息逐渐得到挖掘和应用^[9-13],尤其是通过对石英结构和化学组成特征的研究,可帮助其分析矿物成因和世代、示踪成矿物质来源、反演成矿作用过程、揭示成矿物质卸载富集机制和约束成矿时代等^[14-18]。同时,石英作为多数矿床中的典型“贯通性”矿物相,在矿床形成的不同时间(从早期到晚期)和空间维度(从垂向到横向)上均有发育,其结

* 收稿日期:2024-01-08 修订日期:2024-04-23 责任编辑:陈志洪

基金项目: 国家自然科学基金“赋存于沉积岩中金矿床的成因机制及其与岩浆活动关系:以鄂东南地区殷祖岩体外围金矿床为例(编号:42172099)”、社会技术服务项目“大冶—阳新地区钨铜金铁成矿作用与找矿预测研究(编号:DKWL-23-01-F069)”和湖北省地质局“鄂东南矿集区金多金属矿普查(大冶市刘金益勘查区)(编号:KCDZ2023-13)”项目联合资助。

第一作者简介: 李玉钊,2001年生,男,硕士研究生,地质学(资源)专业。Email: yuzhaoli@cug.edu.cn。

通信作者简介: 靳晓野,1988年生,男,副研究员,博士,主要从事微细浸染型金矿床的矿床成因和成矿规律研究工作。Email: xiaoye.jin@cug.edu.cn。

晶或增生过程有效记录了成矿作用的整个过程和变化细节,并主要反映在结构和化学组成上^[1]。目前,根据石英的特殊结构和特征元素含量或比值,已归纳出一系列指示热液矿床成矿类型和矿化中心位置的矢量或靶向标志及参数范围,为找矿勘查工作部署提供了新的科学依据^[16,19-21]。鉴于此,本文对近年来石英结构和化学组成的研究现状及其在矿床成因研究和找矿勘查领域的应用成效进行了系统综述,深入分析了目前研究中存在的问题,并对相关问题进行了探讨与展望。

1 石英的矿物学特征

石英的化学式为 SiO_2 ,可形成于宽泛的温度与压力条件下(50~1 400 °C,数千帕(Pa)至数千兆帕)^[22-24]。石英的晶体结构由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体(每一 Si^{4+} 均被 4 个 O^{2-} 围绕)构成。这些结构单元共用氧原子,以三维网状方式相互连接,形成石英的晶体格架。石英常见的原子排列呈现三方对称性,属三方晶系。由于不同结晶环境中形成的石英在生长过程中具有不同的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体联结方式,因此往往呈现出不同的对称结构和晶体形态特征,如 α -石英和 β -石英^[22]。

石英结构和化学性质十分稳定,但在生长结晶过程中也有许多微量元素可以进入石英晶体,例如 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 B^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Ti^{4+} 和 P^{5+} 等^[25-28]。这些微量元素进入石英晶体最常见的方式是通过单原子或原子对类质同象替代石英晶格中的 Si^{4+} (图 1(a)),如 Ti^{4+} 、 Ge^{4+} 具有与 Si^{4+} 相似的离子半径,可直接类质同象替代^[26,29]。而对于如 Al^{3+} 和 P^{5+} 等价态不同的离子,则可能以更为复杂的原子团替代机制(耦合替代)进入石英晶格: $\text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+} \rightarrow 2\text{Si}^{4+}$ ^[30]。此外,其他阳离子如 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cu^+ 和 Ag^+ 等可作为 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 等离子的电荷补偿离子进入石英晶体^[30-31]。除了直接替代以外,某些微量元素也可能被石英晶体生长过程中产生的缺陷捕获,以独立矿物相或包裹体的形式存在,这些元素包括但不限于 Ca 、 Mg 、 Cl 、 Br 、 Ba 、 Cs 、 Rb 、 Sr 、 Fe 、 Cr 、 Co 、 Cu 、 Mn 、 Pb 、 Sc 、 W 、 U 与 REE ,其中 Cu 和 Cl 可能包含于子矿物相(如黄铜矿和盐类矿物等)中,而 Rb 、 Sr 和 REE 则可能主要赋存于流体包裹体中^[14,31-32]。

石英中微量元素的含量主要受晶体化学和外部环境控制(图 1(b)),晶体化学因素主要包括:①结晶生长速率。当石英处于快速结晶生长状态时,可能会形成较多的流体包裹体^[33],或发生表面吸附作用^[34],使其内部 Al 、 Li 等元素的含量升高^[17,35];②不平衡沉淀。石英在生长结晶过程中,动荡的熔体或流体环境会导致晶体的棱柱面和菱面体面对 Al 、 Li 等元素的吸收速率存在差异^[36];③元素扩散。例如 Al 、 Ti 、 Ga 、 Fe 和 Cu 在特定的温度和压力下,受化学梯度驱动在石英晶体内部发生扩散,导致元素在晶体核部和边部分布不均^[33,37-39]。

外部环境因素主要包括:①母熔体或流体化学组成,直接影响了石英中微量元素的种类及含量^[30,40-41];②温度。石英结晶温度降低会导致 Ti 含量的降低^[42]和 Ge 、 Al 、 Li 含量的升高^[43-44];③压力。压力增加会降低 B 、 Al 、 Sc 、 Ti 、 Mg 和 K 等元素在柯石英中的分配系数^[45];④pH 值。不仅影响微量元素在熔体或流体中的溶解度、石英与流体之间的分配系数^[46],同时也影响 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 B^{3+} 、 Ga^{3+} 和 Sb^{3+} 等需要和 H^+ 耦合替代的微量元素含量^[26,40];⑤后期改造。石英结晶后经历的退变质作用,会导致晶体缺陷和位错晶格中的 Al 、 Li 、 Fe 、 Ge 和 Ti 等杂质元素被有效去除^[47-50]。

2 石英结构和化学组成研究方法

石英结构和化学组成特征通常反映了其结晶沉淀和次生改造等信息,并记录了相关成岩或成矿作用过程。因此,石英中蕴含的成矿和找矿信息,在矿床成因和矿产勘查研究中具有重要的指示意义^[51-53]。目前,针对石英结构和化学组成研究,已建立了一系列观测手段和分析技术。

2.1 石英结构特征观测手段

早期研究主要通过肉眼观察来认识石英的结构特征。在野外调查中,前人首先对石英的产状和所处环境(岩浆岩、沉积岩和变质岩)进行初步判断,再对典型样品中石英的形态、光泽、颜色、结构和共生矿物组合等进行细致描述和分析^[54-55]。随着光学显微镜的普及和广泛应用,人们可以在显微尺度下观测石英的结构特征^[56-57],从而有助于根据石英的晶体光学特征(晶型和干涉色等)、显微结构以及共生矿物组合特征,深入获得石英成因和生长环境等方面的认识^[58]。近年来,随着高空间分辨率

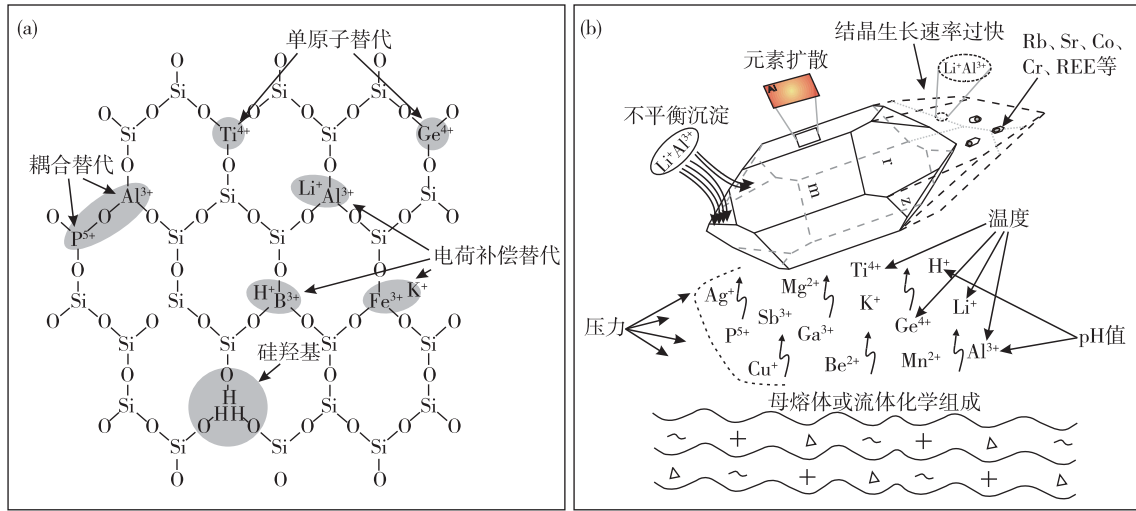


图 1 石英晶体结构和常见微量元素赋存机制(a)及影响因素(b)示意图^[28]

Fig. 1 Schematic crystal structure showing the configuration of trace elements in quartz lattice (a) and the integrated influence factors of trace elements concentration in quartz crystal (b)^[28]

观测手段的快速发展,阴极发光(CL)、扫描电子显微镜(SEM)和电子背散射衍射(EBSD)等技术被越来越多地应用到石英的结构研究中,揭示出更多肉眼和光学显微镜无法识别的结构特征^[15,59-60]。其中,CL技术是在石英结构特征研究中的应用最多、最为有效的技术手段。

CL技术的原理是通过利用高能电子束轰击样品表面,激发样品中的离子、分子或原子从激发态回到基态或低能态,并在此过程中释放出特定波长的光^[61]。CL技术能将石英矿物的晶格缺陷可视化,进而揭示其复杂的内部结构特征^[28]。根据发射电子原理的不同,CL技术分为热阴极和冷阴极两种类型^[62],主要通过光的颜色和亮度变化来探究石英的内部结构和世代关系(图2(a)、图2(b))。实际应用中,热阴极发光通常优于冷阴极发光^[63]。

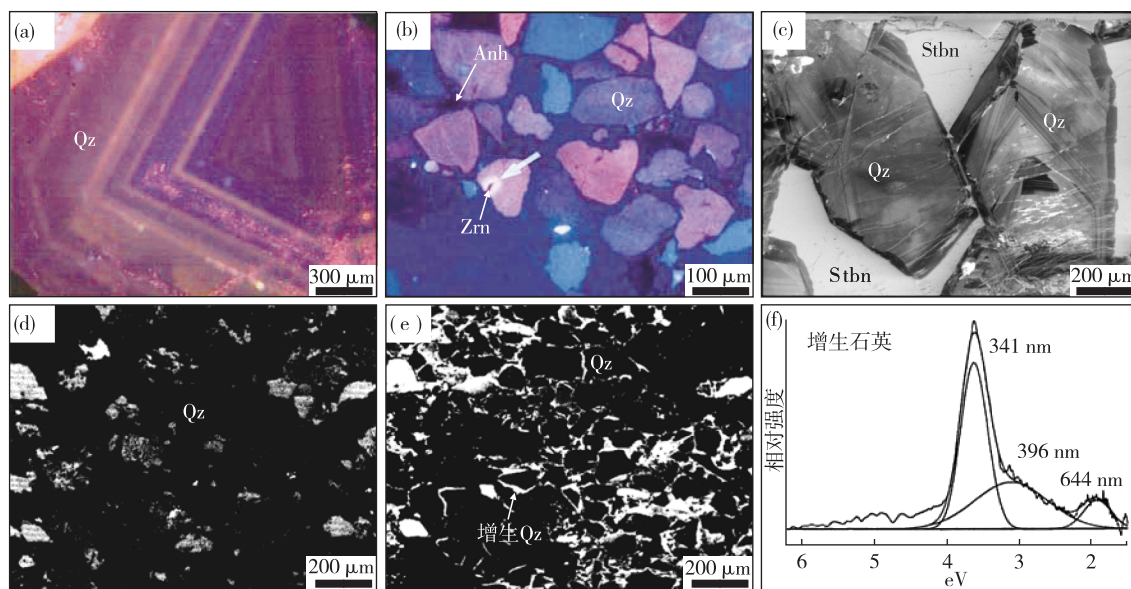
在现代矿床学的研究领域里,扫描电镜-阴极发光(SEM-CL)成像技术已成为石英结构精细研究的重要工具,该技术通常在SEM或电子探针(EPMA)中实现(图2(c))^[64-65]。与传统的阴极发光技术(OM-CL)相比,SEM-CL具备更小束斑的电子束以实现更高的空间分辨率,从而能够检测更低浓度的元素含量及变化,并可以与背散射电子(BSE)、二次电子(SE)或能谱(EDS)联用进而增强分析能力^[66]。此外,SEM-CL与OM-CL的组合使用,能够互补展现出石英的细节特征^[67],例如,DE-

MARS C等^[68]通过研究砂岩中自生石英结构的特征,发现SEM-CL可以揭示OM-CL未能显示的石英增生边结构(图2(e)),而OM-CL则能检测到SEM-CL无法检测到的ca. 340 nm处的紫色发射谱峰(图2(f))。

2.2 石英化学组成分析技术

20世纪60—70年代,前人开始采用溶样法对分选的石英单矿物进行分析,获得其化学组成特征^[71]。70—80年代,微区分析技术开始不断发展和成熟,这使得对石英进行微米乃至纳米尺度的原位化学组成分析逐渐成为可能^[72]。根据不同的研究需求,目前已发明出能测定原位微区化学组成含量的点分析技术和揭示矿物区域化学组成变化的面扫描分析技术。

常用的微区点分析技术主要有EPMA^[13]和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS^[73])。EPMA是一种不破坏矿物表面的无损分析,分析束斑较小(1~5 μm),但检测能力相对有限(ca. 0.01%),因此主要用于定量分析石英中含量较高的Al、Ti、Li等元素^[74]。LA-ICP-MS通过激光深度剥蚀取样,对矿物表面有损耗,分析束斑较大(几十μm),但检测能力更强(可达10⁻⁹级)且可实现50多种元素的同时定量分析^[75]。需要注意的是,由于LA-ICP-MS束斑较大,在剥蚀进样过程中很难避免矿物中熔体-矿物-流体包裹体的影响,但一般都可



(a). 热阴极发光成像显示石英的振荡环带结构^[28]; (b). 冷阴极发光成像显示砂岩中自生石英颗粒被硬石膏胶结^[69]; (c). SEM-CL 图像显示石英辉锑矿脉中晶形完好的石英与共生的辉锑矿^[70]; (d). SEM-BSE 图像显示砂岩中自生石英呈深灰色^[68]; (e). SEM-CL 图像显示(d)图中碎屑石英具有明显的增生边结构^[68]; (f). OM-CL 光谱显示石英增生边具有明显的 ca. 340 nm 处紫色发射谱峰^[68]; Anh. 硬石膏; Qz. 石英; Stbn. 辉锑矿; Zrn. 锆石

图 2 不同阴极发光条件下石英的结构特征

Fig. 2 Quartz textural characteristics under different CL conditions

以借助信号图谱分析来识别微量元素在石英中的赋存形式。以图 3 所展示的 LA-ICP-MS 石英深度剥蚀信号图谱为例, Al 和 Li 的信号表现相对稳定, 显示这两种元素可能主要赋存于石英晶格之中。而剥蚀前段 Sb 信号则呈现出较大的波动并形成明显的波峰, 这表明其很可能是以包裹体的形式在石英中富集 (作者未发表数据)。

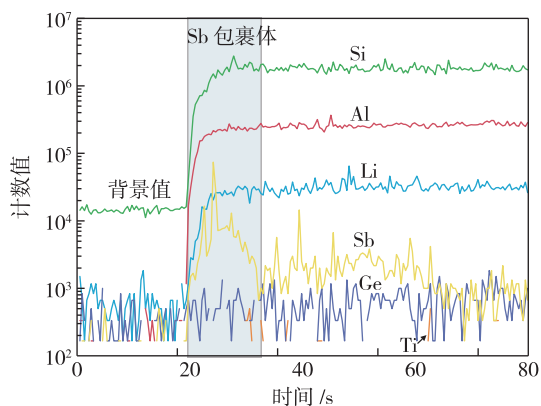


图 3 LA-ICP-MS 石英深度剥蚀信号图谱 (未发表数据)

Fig. 3 LA-ICP-MS time-resolved spectra of spot analysis for quartz (unpublished data)

在点分析基础上, EPMA 和 LA-ICP-MS 均具备实现石英中微量元素区域分布特征的面扫描成像能力 (图 4(b)、图 4(c))^[76]。同时, 二次离子质谱仪 (SIMS)^[77] 也可以实现无损的石英表面成分面扫描分析, 并能展示石英中微量元素的区域分布特征^[78]。值得关注的是, 显微傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 是目前唯一能够对石英中的 H 浓度及其形态进行定量检测的技术手段, 是研究石英中 H 相关特性不可或缺的工具。例如, FISCHER M^[79] 对加利福尼亚 Long Valley 破火山口发育的毫米级自形石英晶体进行了 FTIR 测定, 结果显示它们的阴极发光强度与 H 络合物 (包括 H₂O 和 OH⁻) 的含量密切相关。

3 石英结构和化学组成在矿床成因研究中的应用

3.1 指示形成环境

在多数热液成矿系统中, 成矿过程通常涉及多期热液流体的脉冲式活动。因此, 流体作用下形成的矿物通常显示多个世代增生的结构特征, 且能很好地记录矿物的形成环境条件。作为记录成矿作

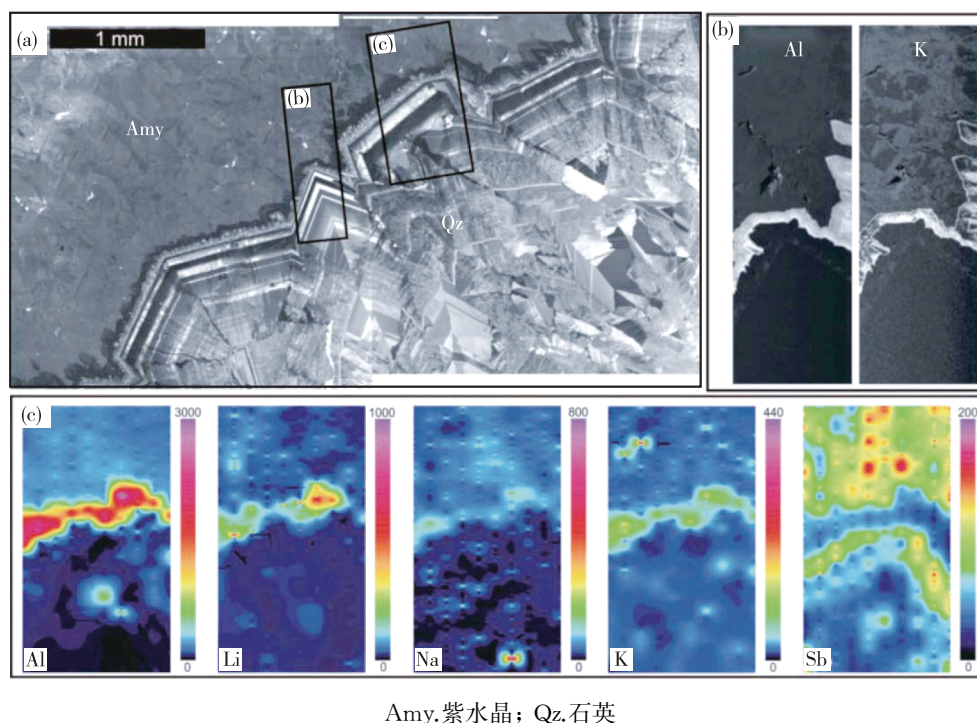


图 4 美国科罗拉多州 Creede 浅成低温热液 Ag 矿床中石英和紫水晶的 SEM-CL 图像(a)、局部区域 Al 和 K 的 EPMA 面扫描图像(b)及 Al、Li、Na、K 和 Sb 的 LA-ICP-MS 面扫描图像(c)^[76]

Fig. 4 SEM-CL image of quartz and amethyst from the Creede epithermal Ag deposit in Colorado (a), EPMA maps of Al and K in the delineated area (b) and LA-ICP-MS maps of Al, Li, Na, K and Sb in the delineated area (c) ^[76]

用过程信息的重要载体,石英很容易在多期流体活动中连续生长,形成生长环带或其他增生结构。然而,早期的研究主要依赖于手标本和光学显微镜下对石英的位置、结构以及共生矿物组合的分析,进而推测石英的世代关系,对石英晶体的内部结构特征认识有限^[58]。随着 CL 技术的发展和运用,现在不仅能够揭示石英的生长历史,还可以区分在不同时间和不同物理化学条件下结晶的石英。例如,有学者利用石英结构的穿插关系和 CL 特征,精确识别了 Oyu Tolgoi 斑岩型 Cu 矿床中石英的世代关系以及可能的形成环境(图 5)^[80]。另外,还有一些研究表明,热液石英的不同结构特征可能对应着不同的生长环境,如梳状结构反映了石英沿张性空间充填,振荡环带结构多为流体脉冲式活动所致,胶状和球状结构可能表示在自由空间内流体表面张力主导石英结晶,带状结构可能反映了流体轻微硅饱和且结晶缓慢的情况,镶嵌结构可能是大量隐晶质石英重结晶的结果,均匀结构(略带斑驳)可能记录了流体交代作用后的退火过程,伪刀片结构记录了后期交代作用(如石英交代方解石或重晶

石)^[56,58,72]。上述结构特征不仅可以反映石英结晶的初始条件,还记录了后期发生的溶解、碎裂、增生和重结晶等二次生长过程。

综上所述,对石英结构特征的精确揭示和解译,将有助于全面了解成矿过程中石英的生长环境和成因,进而将这些结构特征与特定热液事件相联系,深入探究其成矿作用过程。例如, YANG L 等^[81]运用 SEM-CL 技术在安徽祁门东源斑岩型 W-(Mo)矿床中成功识别出 3 个世代的石英(Qz1, Qz2 和 Qz3):在钾长石-石英脉中,发育自形程度较高的环带结构 Qz1,在其核心至边缘未见交代结构(图 6(a)),这表明 Qz1 是连续生长且结晶速率较缓慢,可能处于一个相对稳定的环境;与 W 矿化相关的石英脉中的 Qz2 表现出自形、韵律环带状且不连续分布的特征(图 6(b)),并具有较高的 CL 亮度,指示其结晶速率较快且生长条件呈周期性变化,暗示其形成于流体振荡(物理化学条件波动)的开放环境中;花岗闪长斑岩内的 Qz3 则明显展现出具有继承核、愈合微裂隙等溶蚀/交代的结构特征(图 6(c)),这些特征反映 Qz3 可能经历了后期流体沿先前核部



Oyu Tolgoi i 经历了在张性空间中充填生长, Oyu Tolgoi ii 与 Oyu Tolgoi i 相似的 CL 强度与不规则及波浪状的 CL 特征表明其可能来源于 Oyu Tolgoi i 的溶解再沉淀过程, 而后被发育较多流体包裹体的 Oyu Tolgoi iii 网脉穿插, 最后被 Oyu Tolgoi iv-方解石-石英脉穿切

图 5 Central Oyu Tolgoi(Oyu Tolgoi i 到 Oyu Tolgoi iv)斑岩系统中心网脉中石英结晶序列示意图^[80]

Fig. 5 Schematic diagrams of the sequence of major quartz crystallisation stages in the central stockworks of the Central Oyu Tolgoi (from Oyu Tolgoi i to Oyu Tolgoi iv) porphyry systems^[80]

石英颗粒增生的扩散过程, 或由交代作用引发的溶解-再沉淀过程。

3.2 判别矿床成因

大量研究表明, 岩浆和热液成因的石英在光学显微镜及 CL 条件下常呈现复杂的叠加或共生关系^[81-84], 致使其成因信息难以被准确识别, 但石英的化学组成可在一定程度上帮助判别其成因^[43, 84-86]。例如, H 作为其他微量元素进入晶格时的重要电价补偿元素, 在岩浆成因的石英中含量通常较低, 但在热液成因的石英中, H 含量则相对较高^[87]。此外, 在云英岩型 W-Sn-Li 矿床中, 与岩浆石英相比, 热液石英通常显著富集 Ge, 因而 Ge/Al 值可作为一个关键的鉴别指标: 岩浆石英的 Ge/Al 值 < 0.008 , 而热液石英的 Ge/Al 值 > 0.008 ^[43]。在葡萄牙 Panasqueira W 矿床的研究中也发现石英的 Ge/Al 值(0.01)可有效区分大部分岩浆石英和热液石英^[20]。近期有学者系统收集了 14 个不同矿床的数据资料, 统计分析后发现岩浆石英的 Ge/Al 值通常 < 0.013 , 而热液石英的 Ge/Al 值通常 > 0.013 (图 7)^[84]。

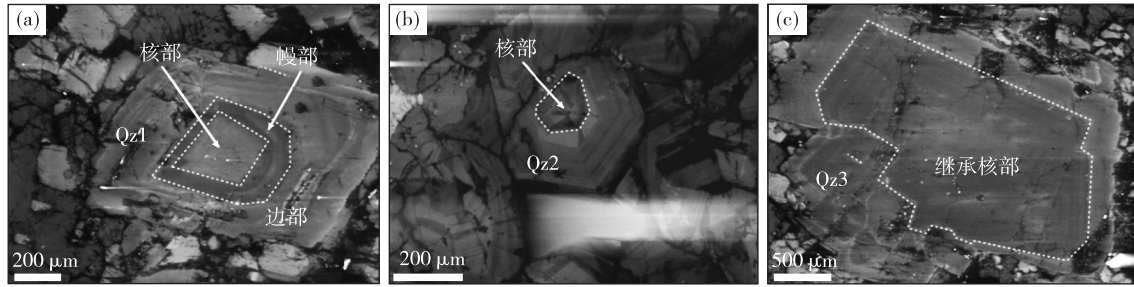
3.3 示踪成矿流体演化

流体包裹体, 通常被认为能够有效保存原始成矿流体的特征^[28, 88]。前人常使用流体包裹体的均一温度来约束成矿温度, 结合冰点温度和盐度数据估算成矿压力和深度^[89-91]。利用激光拉曼光谱和原位微区分析技术可获得流体包裹体的化学组成,

进一步解析成矿流体的组成特征^[92-93]。对不同成矿阶段的不同世代石英流体包裹体进行综合研究, 可获得成矿流体温度、压力和成分的变化信息, 从而有助于获得对成矿流体演化过程的认识^[94-96]。不同世代石英晶格中化学组成的变化, 也可用于示踪和反演成矿流体演化过程, 现在应用较多的主要有稀土元素、Ti 和 Al 等, 详述如下:

石英中的稀土元素组成, 主要受控于源区特征和流体演化过程, 前人多将其作为追溯成矿流体来源和演化的关键指标。其中, Eu 元素因其独特的变价特征(Eu^{2+} 和 Eu^{3+})而具有重要的指示意义^[97]。当 Eu 以 Eu^{2+} 的形式存在于流体中时, 其活动性较强, 常通过类质同象的方式替代含钙矿物中的 Ca^{2+} , 使矿物呈现 Eu 的正异常。由于石英化学式中不含 Ca^{2+} , 因此其 Eu 异常状态能够反映流体的氧化还原状态^[98]。第鹏飞等^[99]对甘南地区早子沟和加甘滩 Au 矿床的热液石英化学组成进行了研究, 通过石英的 Eu 负异常和弱的 Ce 正异常判断它们的成矿流体均属于还原性流体, 且成矿温度较低。同时, 基于石英较高的 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值, 推断这两个矿床的成矿深度相对较浅, 并结合石英的 Y/Ho 值与平均地壳的 Y/Ho 值相近的特征, 揭示其成矿流体主要为壳源流体。

石英中的 Ti 含量与其结晶温度密切相关, 据此提出石英 Ti 含量可作为地质温度计(TitaniQ)^[100]。为了校准“TitaniQ”温度计, WARK D and WATSON E^[100]基于合成石英的研究, 提出了温度



(a). 安徽东源斑岩型 W-(Mo) 矿床中发育的 Qz1 的 SEM-CL 特征显示其具有明显核-幔-边环带结构,且从核部到幔部再到边部亮度先降低再逐渐增加; (b). 东源斑岩型 W-(Mo) 矿床中发育的 Qz2 的 SEM-CL 特征显示其为先存石英(核部)周缘增生的具有较高亮度振荡环带结构的石英; (c). 东源斑岩型 W-(Mo) 矿床中发育的 Qz3 的 SEM-CL 特征显示其为先存石英(核部)周缘增生振荡环带结构的石英,并具有明显的愈合微裂隙的溶蚀/蚀变改造特征; Qz: 石英

图 6 安徽东源斑岩型 W-(Mo) 矿床不同世代石英的 SEM-CL 图像^[81]

Fig. 6 SEM-CL images of different quartz generations from the Dongyuan porphyry W-(Mo) deposit in Anhui Province^[81]

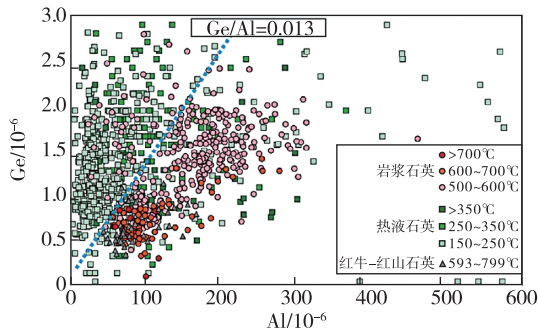


图 7 岩浆石英和热液石英的 Ge-Al 判别图解^[84]

Fig. 7 Discriminant diagram of Ge versus Al for magmatic quartz and hydrothermal quartz^[84]

与 Ti 含量之间的拟合函数方程:

$$T(^{\circ}\text{C}) = -3\,765 / [\log(X_{\text{Ti}}^{\text{qtz}}) - 5.69] - 273,$$

式中 $X_{\text{Ti}}^{\text{qtz}}$ 为石英中的 Ti 含量。

THOMAS J B 等^[42] 鉴于温度和压力均能影响石英的 Ti 含量,根据实验数据拟合出了石英 Ti 组成与 P - T 之间的经验关系式:

$$R \times T \times \ln X_{\text{TiO}_2}^{\text{quartz}} = -60\,952 + 1.520 \times T(\text{K}) - 1\,741 \times P(\text{kbar}) + R \times T \times \ln \alpha_{\text{TiO}_2}.$$

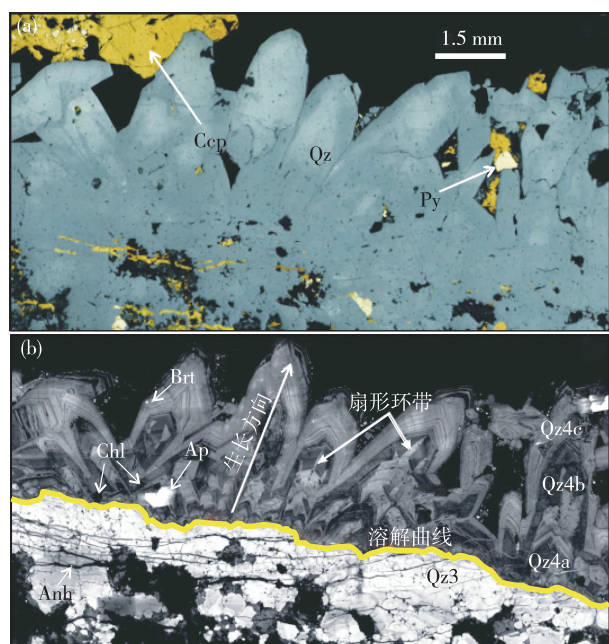
式中: R 为气体常数 $8.314\,5\text{ J/K}$; T 为开尔文温度; $X_{\text{TiO}_2}^{\text{quartz}}$ 为石英中 TiO_2 的摩尔分数; α_{TiO_2} 为体系中 TiO_2 的活度。

HUANG R F 等^[101] 在此基础上进行了进一步校正:

$$\log \text{Ti} (\times 10^{-6}) = -0.279\,43 \times 10^4 / T - 660.53 \times (P^{0.35} / T) + 5.645\,9.$$

研究表明,石英 Ti 温度计在估算岩浆-热液矿床的成矿温度方面有较好的应用实例和推广价值^[84,102-103]。例如, SCHIRRA M 等^[104] 对印尼 Batu Hijau 斑岩型 Cu-Au 矿床中不同世代石英 Ti 含量及流体包裹体温度、盐度和元素组成的精细研究显示(图 8),其成矿流体演化经历了 3 个阶段:①进变质阶段。岩浆侵位过程中初始岩浆流体出溶并迅速冷却,形成早期 Qz1 石英脉和少量斑铜矿;②退变质阶段。随着岩浆温度和压力的降低,中盐度流体发生相分离,析出了含 Cu 和 Fe 的卤水相以及含 H_2S 和 SO_2 的蒸汽相,这一过程抑制了硫化物的大规模沉淀,该阶段的 Qz2 和 Qz3 石英脉内仅发育少量硫化物;③衰退阶段。此时流体迁移至地表低温低压环境中,先前发生相分离的蒸汽相冷凝并与浅部卤水发生流体混合作用,促使硫化物大量沉淀并与最晚期的 Qz4 石英共生。同时,不同世代的石英 Ti 的平均含量逐渐降低(Qz1: 95.0×10^{-6} ; Qz2: 75.0×10^{-6} ; Qz3: 24.0×10^{-6} ; Qz4: 8.0×10^{-6}),这与流体包裹体的测温结果一致,共同揭示了成矿温度随成矿流体的演化而逐渐降低的特征^[104]。

热液石英的 Al 含量主要受控于流体中 Al 的组成,而后者又与流体的 pH 值密切相关^[80]。研究表明,在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,当流体的 pH 值从 1.5 升高至 3.5 时,Al 在热液流体中的溶解度可降低达 6 个数量级(图 9)^[15]。Al 等三价离子与一价、五价离子的耦合替代,是这些元素进入石英的重要机制,因而通过分析它们的含量,可以定性判断不同成矿流体中的 H^+ 组成。基于此,石英中 Al 和 H 含量可



(a). 自形石英从围岩(底部)向中心(顶部)生长的反射光图像,可见黄铜矿与黄铁矿沿石英裂隙充填,同时还有少量硫化物被石英包裹;(b).图(a)的阴极发光图像,明亮的 Qz2-3 被一个波浪状的溶解前沿(红线)与增生的 Qz4 相区别,其中少量的明亮发光斑点为硬石膏、磷灰石和重晶石包裹体。Anh.硬石膏;Ap.磷灰石;Brt.重晶石;Ccp.黄铜矿;Chl.绿泥石;Py.黄铁矿;Qz.石英

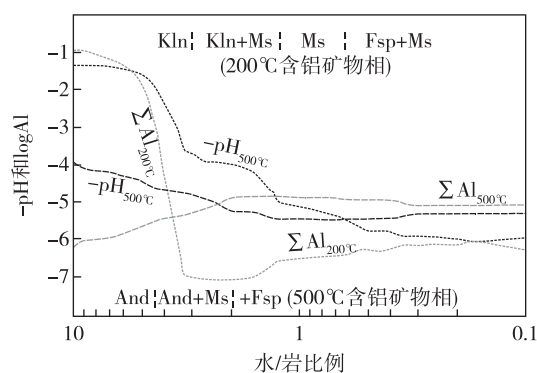
图 8 印尼 Batu Hijau 斑岩型 Cu-Au 矿床高品位矿石中不同世代石英及其共生矿物特征^[104]

Fig. 8 Distribution characteristics of different generations of quartz and coexisted minerals assemblages in high-grade ore of the Indonesia Bath Hijau porphyry Cu-Au deposit^[104]

以指示成矿流体的 pH 值,且 Al 含量的变化也能揭示流体性质的演变。LUO K 等^[18]在四川乌斯河 MVT 型 Pb-Zn 矿床的研究中,发现早期石英呈现贫 Al 的特征(平均值 134×10^{-6}),而晚期石英为富 Al 的特征(平均值 $1\,062 \times 10^{-6}$),据此认为石英中 Al 含量的变化可能反映了由硫化物沉淀导致流体的酸化过程,用公式表示为: $\text{ZnCl}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) = \text{ZnS}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$ 。此外,石英的振荡环带结构也显示,在酸性流体矿化过程中,碳酸盐岩围岩可能与之发生中和反应: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$,从而抑制流体的持续酸化。

然而,赵晓瑜等^[105]对紫金山矿田罗卜岭斑岩型 Cu-Mo 矿床的研究发现,成矿前、主成矿期石英

脉和成矿后含黄铁石英脉中 Al 含量保持相对稳定,仅在最晚期含石膏和方解石的石英脉中 Al 含量发生明显升高。这一现象表明,石英中 Al 含量可能并不一定直接反映原始流体的 pH 值,而是记录了水-岩反应过程中的流体化学变化,即强烈绢英岩化消耗了流体中大量的 H^+ ,反应式为: $2\text{H}^+ + \text{K}^+ + 3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{SiO}_2 + 3\text{Na}^+$,导致反应后流体的 pH 值相对平稳,促使 SO_2 歧化作用的发生,形成的 H_2S 还引发了黄铜矿沉淀,相关反应式为: $4\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{CuCl} + \text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{CuFeS}_2 + 3\text{HCl} + 0.5\text{H}_2$,这合理地解释了罗卜岭矿床中大部分含黄铜矿脉体伴随绢英岩化的地质现象。



And.红柱石;Fsp.长石;Kln.高岭石;Ms.白云母

图 9 500 °C 和 200 °C 时 Al 的溶解度与 pH 值的关系以及稳定的含 Al 矿物相^[15]

Fig. 9 Relation between calculated Al solubility and pH at 500 °C and 200 °C along with stable Al-bearing minerals^[15]

3.4 揭示成矿富集机制

在热液系统中,成矿物质的卸载和富集是成矿作用至关重要的过程,这一过程涉及的主要机制包括流体沸腾或相分离、水-岩反应以及流体混合等^[106-109]。由于石英中的微量元素组成能够有效记录成矿物质的卸载和富集信息,因此可利用与矿石矿物共生石英的化学组成并结合其他元素和同位素地球化学等分析手段,共同来揭示热液矿床成矿富集机制。

(1)流体沸腾。LIU X H 等^[70]对湘中锡矿山 Sb 矿床的研究发现,与辉锑矿共生的石英含有较高的 Al 含量($(1\,239.66 \sim 5\,608.41) \times 10^{-6}$,平均值 $3\,778.45 \times 10^{-6}$),表明其可能是在酸性较强、pH 值

波动较小的流体中结晶形成。同时,石英中较为均一的 Ti 和 Ge 组成指示其结晶过程中未经历显著的温度变化,支持流体沸腾作用触发矿石矿物沉淀的观点^[70]。

(2) 水-岩反应。研究表明,与 pH 值相比,成矿流体中的 CO_2 含量对 Al 含量的影响更为关键:高 CO_2 含量会降低流体中 Al 的溶解度,从而导致形成的石英中 Al 含量较低^[110]。YAN J 等^[111]对右江盆地烂泥沟 Au 矿床的研究表明,从容矿岩石中的碎屑石英到与载金黄铁矿共生的石英细脉或隐晶质石英,其中 Al 含量呈现降低趋势(中位数: 124×10^{-6} 到 46.5×10^{-6}),这可能与成矿流体交代围岩发生脱碳酸盐化——容矿岩石中自生碳酸盐矿物

溶蚀释放 CO_2 进入流体有关,表明水-岩反应是该矿床的重要成矿机制。

(3) 流体混合。ROTTIER B 等^[112]对秘鲁 Cerro de Pasco 超大型浅成低温热液矿床进行研究时,发现 A、B₁ 和 B₂ 3 个矿化阶段的石英微量元素(如 Al、Li、Sb、Ge、Ti 等)的含量呈现出不规律变化,且 $\delta^{18}\text{O}$ 值波动较大,分别为 $11.20\text{‰} \sim 19.40\text{‰}$ 、 $4.65\text{‰} \sim 17.90\text{‰}$ 和 $8.70\text{‰} \sim 20.40\text{‰}$,揭示了该矿床并非仅受到单一流体活动的影响,而是经历了多期岩浆热液流体($\delta^{18}\text{O}$: ca. 10.00‰)的脉冲式活动,并与地表低盐度含水层发生了不同程度的流体混合作用,引发成矿物质的卸载沉淀(图 10)。

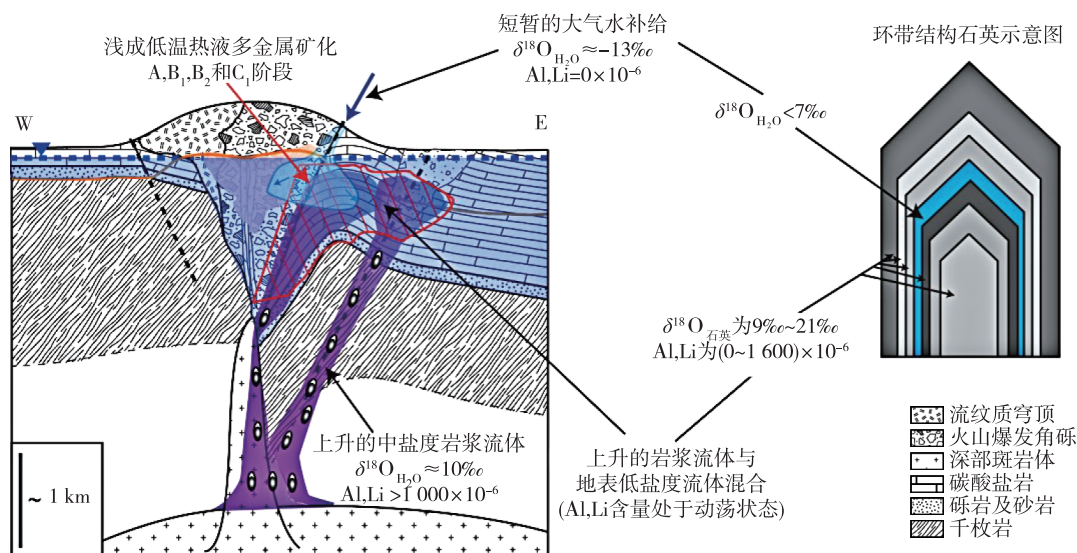


图 10 秘鲁 Cerro de Pasco 超大型多金属矿床中 A、B₁ 和 B₂ 矿化阶段流体混合过程简图^[112]

Fig. 10 Sketches of the fluid mixing processes at the origin of mineralization stage A, B₁ and B₂ in Cerro de Pasco giant polymetallic deposit, Peru^[112]

3.5 开展成矿年代学研究

由于大多数热液矿床中普遍发育成矿期石英,因而石英一直是开展成矿年代学工作的重要研究对象^[113-114]。目前,用于成矿年代学研究的石英测年方法主要包括电子自旋共振(ESR)、U-Pb、Rb-Sr 和 Ar-Ar 法。其中,ESR 是通过量化晶格缺陷中的未成对电子数来推算石英形成时间,多用于限定中生代以后的地质事件,但在矿床学研究中应用较少^[115-119]。U-Pb 法是通过分析 U 及放射性成因 Pb 含量来计算石英的形成时间^[120],而 Rb-Sr 与 Ar-Ar 法则是分析流体包裹体中相关的放射性同位素组

成,进而根据获得的同位素比值来计算石英的形成时间^[114],对限定热液矿床形成时间方面具有较好的应用效果,下面主要针对这三种测年方法进行详细论述。

一般认为,隐晶质 SiO_2 (如蛋白石或玉髓)能有效地从流体中富集 U,同时去除 Pb 和 Th,显示其可能比碳酸盐矿物更适用 U-Pb 和 ^{230}Th -U 法测年^[120]。但也有研究显示,在蛋白石缓慢结晶过程中,若表层加入了新物质,可能会导致获得的 ^{230}Th -U 年龄偏老,只有在确定表层无新物质加入的情况下,获得的 ^{230}Th -U 年龄才会接近真实值^[121]。随着高分辨率二次离子探针质谱仪(SHRIMP)在含 U

蛋白石的 U-Pb 法测年的成功应用^[122],越来越多的学者利用该方法来限定相关地质事件的年龄(图 11(a))^[123-125]。例如,NURIEL P 等^[125]对东加利福尼亚剪切带中与断层活动相关的且不同产状和结构的蛋白石进行了 SHRIMP U-Pb 年代学研究,获得的年龄数据跨度达到 ca. 10 Ma,识别出多达 6 期周期性增生或剪切变形的蛋白石(每期间隔 0.7~0.1 Ma),为揭示断层活动机制和评估潜在的地震灾害提供了精确的年代学约束。

Rb、Sr 在石英晶格中含量较低,主要赋存于流体包裹体中,因此石英包裹体中的 Rb-Sr 同位素组成被认为能有效反映成矿流体的 Rb-Sr 同位素特征^[126]。在分析之前,通常采用热爆超声洗涤法清除次生流体包裹体,然后利用压碎法或高温爆破法破坏原生包裹体,再通过酸淋滤或超声波提取-离心分离等技术获得石英流体包裹体中的提取物,分析获得 Rb-Sr 同位素组成^[127-128]。借助石英流体包裹体的 Rb-Sr 同位素等时线测年,前人已经获取了许多高质量的成矿年代学资料(图 11(b))^[108,129-131],为深入解析矿床成因提供了关键证据。例如,胡俊良等^[132]对湘东北七宝山 Cu 多金属矿床含石英脉中的成矿期石英进行了流体包裹体 Rb-Sr 同位素定年,获得的等时线年龄为 153.4 ± 2.0 Ma,与区内石英斑岩的锆石 U-Pb 年龄(155~153 Ma)在误差范围内一致,表明该矿床与石英斑岩体的侵位可能存在成因联系。但是,对于准确区分流体包裹体的期次和成因以及识别 Rb、Sr 在流体包裹体中的分异程度和机制方面,该项技术方法目前还尚未成熟,其可靠性仍然存在较大的争议^[133-134]。不过,当缺乏其他合适测年矿物的情况下,该方法仍然能够为热液矿床的研究提供重要的年代学约束。

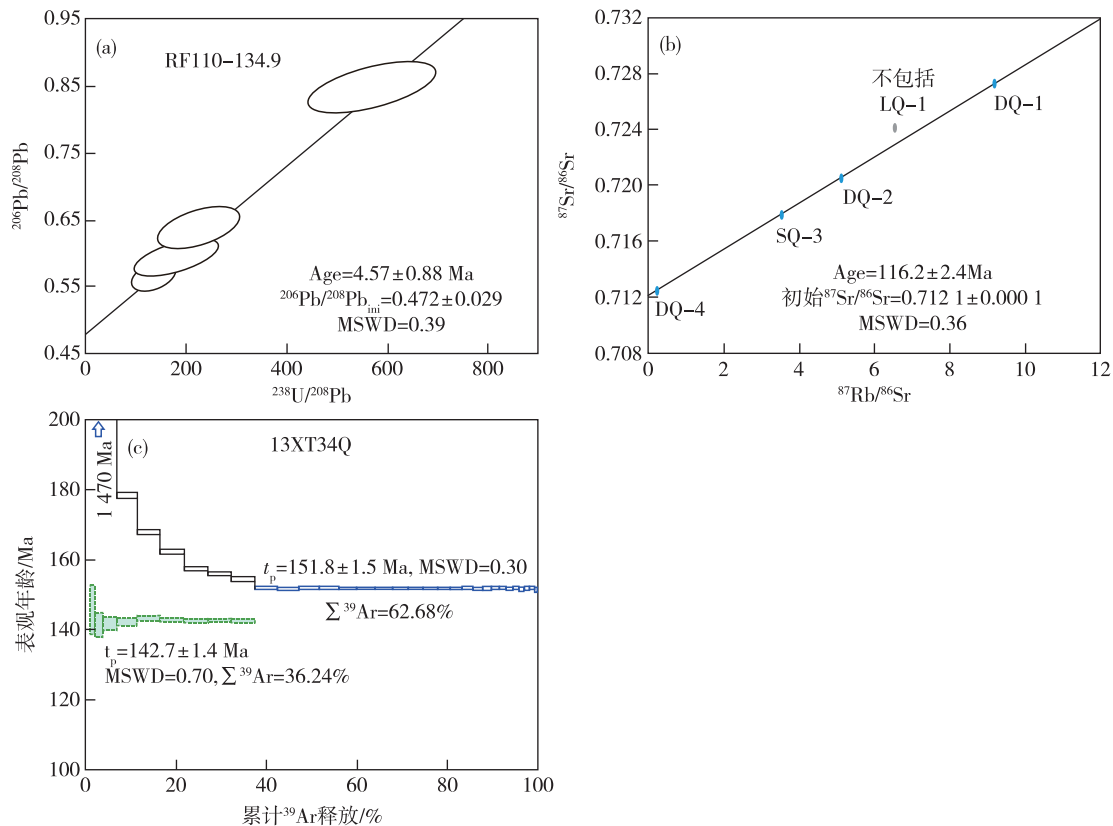
近年来,石英流体包裹体⁴⁰Ar-³⁹Ar 测年法,在成矿年代学研究中显示了较好的应用潜力^[135-139]。与 Rb-Sr 测年法类似,⁴⁰Ar-³⁹Ar 法测年主要通过阶段加热或真空击碎等方法分次提取石英流体包裹体中的稀有气体。例如,真空击碎法是在开始阶段先将沿矿物微裂隙分布的次生包裹体打开,伴随着击碎实验的进行,石英中的原生包裹体被逐渐打开,通过这种方法可将原生和次生流体包裹体分开,以规避次生流体包裹体的干扰^[114]。随着实验提取装置的不断发展成熟,该方法在热液矿床研究中的应用日益广泛^[140-141],为精确限定成矿时代提

供了有效途径。例如,有学者对锡田 W-Sn 多金属矿床中的含石英脉,采用真空击碎流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 测年,获得年龄数据为 153.7~148.0 Ma(图 11(c)),与矿石矿物锡石 U-Pb 年龄(151.5 ± 1.7 Ma、 149.7 ± 2.1 Ma 和 151.7 ± 2.1 Ma)和成矿期热液白云母的⁴⁰Ar/³⁹Ar 坪年龄(150.2 ± 0.6 Ma)在误差范围内一致,说明石英流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 测年法具有较高的准确性与适用性^[140]。

3.6 开展扩散年代学研究

精确的放射性同位素测年能够有效地限定热液矿床成矿时间,但现有测年方法在精度上往往难以准确界定成矿过程的持续时间,特别是矿化持续时间较短的成矿事件。基于石英中的元素扩散现象,石英扩散年代学应运而生,提供了通过矿物内元素扩散剖面来厘定地质过程持续时间的新途径^[142]。此方法的时间分辨率,远超现有的传统放射性同位素年代学方法,能够精确到天甚至小时^[143]。目前,借助 SIMS 和纳米二次离子质谱(NanoSIMS)等高精度分析技术,能够在微米或纳米尺度上,揭示晶体内部由扩散引起的元素浓度梯度变化,这为利用扩散年代学方法精确限定成矿过程的持续时间提供了分析基础^[144]。相关研究显示,Fe、Ge、Li 和 Ti 等元素由于在石英中扩散过快或含量过低,不适合作为参考元素^[37,145-147]。含量较高且扩散速率慢的 Al 元素则成为了更理想的选择,并由此发展出了石英 Al 扩散年代学^[39,42]。

近年来,石英 Al 扩散年代学已开始在一些岩浆-热液矿床的研究中得到应用,以探究成矿作用的持续时间^[148-150]。LI Y 等^[149]在对西藏知不拉砂卡岩 Cu 矿床的研究中,选择开放空间充填的石英晶簇中的单颗粒石英晶体为研究对象,利用 CL 技术详细分析其振荡环带结构,采用 NanoSIMS 测量了石英生长环带中 Al 元素的扩散情况,并模拟计算得出在 500 °C 条件下该矿床经历了千年尺度的成矿热液脉冲事件(760~1 510 a)。此外,LI Y 等^[150]还对内蒙古维拉斯托 Sn 多金属矿床的石英-锡石脉进行了多世代石英晶体 Al 扩散年代学研究,发现锡矿化有效时间不到热液系统总寿命的 5%,表明矿化速率和效率比前人认为的高很多(图 12),继续深化了对热液系统成矿过程的认识。



(a). 自生蛋白石样品的 U-Pb 等时线年龄图谱; (b). 郭城—辽上金矿石英流体包裹体 Rb-Sr 等时线图谱; (c). 锡田 W-Sn 多金属矿床石英样品的逐级粉碎 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄图谱

图 11 三种用于约束成矿时代的石英测年法^[124,130,140]

Fig. 11 Three dating methods of quartz employed to constrain timing of ore formation^[124,130,140]

4 对找矿勘查的启示

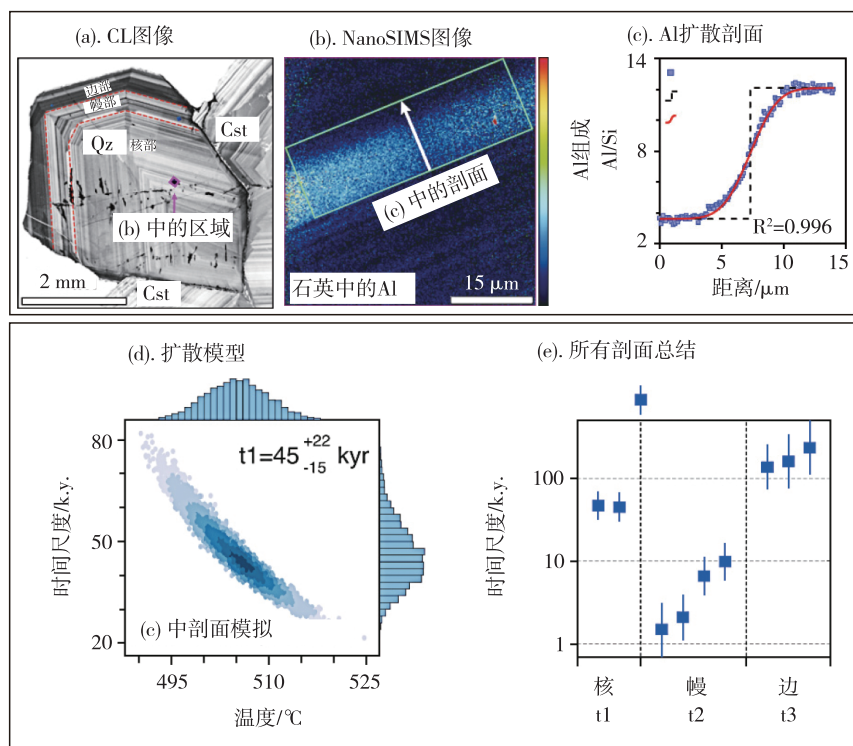
4.1 分析成矿潜力

岩浆的演化程度与成矿类型(斑岩型和伟晶岩型矿床等)及其规模密切相关。石英作为岩浆-热液系统中的常见矿物,其微量元素种类及含量受母熔体或流体化学组成控制。通常情况下,岩浆成因石英显示出与同一演化阶段岩浆相似的微量元素组成及变化趋势^[63]。因此,通过查明石英中特征元素含量及比值,有助于分析和评估相关岩浆热液系统的成矿潜力。

已有研究表明,K、Fe、Be 和 Ti 等相容元素通常在岩浆演化早期形成的石英中富集,而 P、Ge、Rb 和 Li 等不相容元素则趋向于在岩浆演化晚期阶段熔体和(或)残余流体中结晶的石英中富集^[12,19,43,151]。因此,根据岩浆石英中相容元素和不

相容元素的含量,可定性评估岩浆演化程度,为成矿潜力分析提供了依据。LARSEN R B 等^[12]研究发现,随着岩浆熔体分异程度的提高,石英中的 Ge 含量通常也会相应增加,并且石英中的 Ge/Ti 值可以作为衡量岩浆熔体分异程度的一项指标。例如,在新疆可可托海 3 号脉的不同结构带中,石英的 Ge/Ti 比值呈现出随岩浆演化逐渐增加的趋势^[152]。同样,在与稀有金属成矿作用相关的岩浆-热液系统中,石英的 Ge/Al 值也展现出随着岩浆演化的进行而增加的特点^[20,43]。

此外,BREITER K 等^[153]的研究也表明,随着花岗质岩浆演化程度的增加,石英中的 Ti 含量会相应降低,而 Al 含量则呈上升趋势,并且这一趋势与熔体的过铝度无关。基于此,一些学者利用石英的 Ti-Al 图解来表征岩浆岩的演化程度^[10,30,153-155],或是利用石英的 Al/Ti 值作为背景分析特定岩浆演化过程中其他元素的地球化学行为^[156]。但也有研



(a). 石英 CL 图像特征显示晶体内部的韵律环带结构,图中标定了后续 NanoSIMS 面扫描分析的目标区域 ($50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$); (b). NanoSIMS 面扫描分析结果显示(a)图中目标区域的 Al 含量分布图,标定了后续 Al 扩散剖面位置; (c). 使用扩散软件计算(b)图中 Al 扩散剖面的时间尺度和不确定性; (d). Monte Carlo 模拟中的温度和时间尺度分布; (e). 9 条扩散剖面的时间尺度统计总结; Cst.锡石; Qz.石英

图 12 维拉斯托热液系统的演化时序^[150]

Fig. 12 Evolutionary timing of the Weilasituo hydrothermal system ^[150]

究指出,在对比两个成因不相关的花岗质岩浆系统时,Ge/Ti 值在描述花岗岩熔体起源和演化过程时显示出比 Al/Ti 值更稳定的变化趋势,具有更好地应用效果^[43]。同时,这两个特征元素比值的联合使用(如石英的 Ge/Ti-Al/Ti 图解),能够更精确地示踪花岗质熔体的演化程度^[20]。

除了 Ge/Ti 值与 Al/Ti 值外,石英的 Be/Ti 值、Ge/Be 值、P/Be 值和 P/Ti 值在表征花岗质熔体起源和演化方面也表现出高度的敏感性,而在实际应用中一般是多种指标相互联合应用^[12]。与 Al 类似,Li 在石英中的含量通常随母岩浆熔体分异程度增加而升高,利用石英的 Li-Al 图解可有效识别 S 型花岗岩和 A 型流纹岩演化趋势的差异:S 型花岗岩中石英的 Li 相对于 Al 呈强烈亏损,而 A 型流纹岩中石英的 Li、Al 含量数据较为分散。此外,高分异 S 型花岗岩和 A 型花岗岩中不同结构的石英化学组成也存在差异,例如梳状石英强烈富集 Li,少

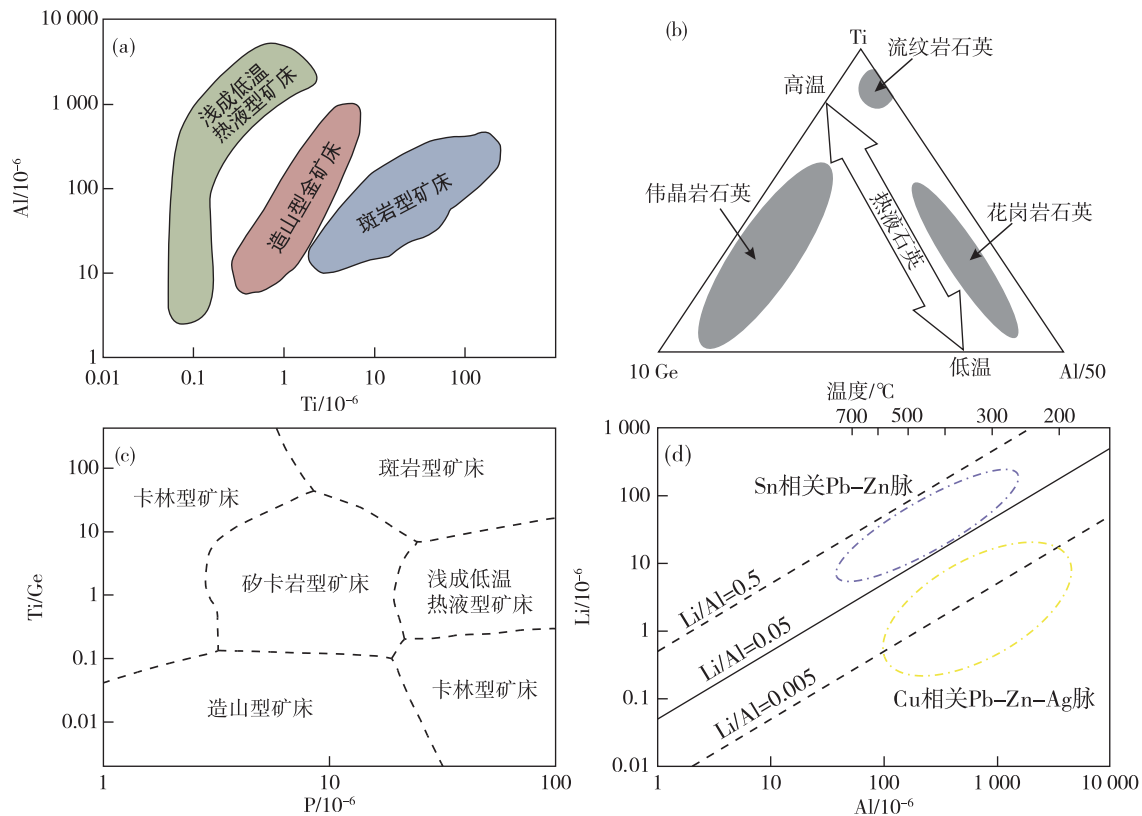
量富集 Ge,而岩体中的他形粒状石英和雪球状石英则相对贫 Li 但强烈富集 Ge^[156]。所以,在开展岩浆-热液成矿系统的找矿勘查和成矿潜力评估时,可以借助区域尺度上岩浆岩中石英的不相容元素含量,以及 Ge/Ti、Ge/Al、Al/Ti、Be/Ti、Ge/Be、P/Be 和 P/Ti 等元素比值和相关性图解分析,初步判断区域岩浆体系是否存在相关成矿流体的出溶条件,并获得相关成矿潜力信息。

4.2 判别矿床成因类型

在岩浆-热液成矿系统中,形成于低温($300\ ^\circ\text{C}$ 及以下)条件下的热液石英(韵律环带)含有较高浓度的 Al 和 Li(数百 $\times 10^{-6}$ 或更高)^[17]。相比之下,高温(接近 $400\ ^\circ\text{C}$)条件下形成的石英(无生长环带)则表现出较低的 Al 和 Li 含量^[17]。因此,通过深入研究石英的结构和化学组成,可以帮助有效识别其形成的热液环境条件(高温或低温),进而为热液型矿床的分类提供重要依据。

研究表明,在斑岩型 Cu-Mo-Au 矿床中,石英的 Ti 含量通常为 $(1 \sim 200) \times 10^{-6}$, Al 含量则一般为 $(50 \sim 500) \times 10^{-6}$, 并且其 Al/Ti 值呈线性相关关系。对于浅成低温热液型矿床,石英的 Ti 含量通常低于 3×10^{-6} 、Al 含量一般为 $(20 \sim 4\,000) \times 10^{-6}$, 表现出高 Al/Ti 值 $(100 \sim 10\,000)$ 。在造山型金矿床中,石英的 Al 含量为 $(100 \sim 1\,000) \times 10^{-6}$ 、Ti 含量为 $(1 \sim 10) \times 10^{-6}$, 其 Al/Ti 值为 $10 \sim 100$, 据此

可利用石英的 Al-Ti 判别图解有效区分上述 3 种矿床类型(图 13(a))^[16]。另外,根据上述研究,还构建了 Ti-Al/10-10Ge 图解^[19-20]、Ti-10Ge-Al/50 图解(图 13(b))^[28]、Ti/Ge-P 图解(图 13(c))^[157] 和 Li-Al 图解(图 13(d))^[44] 等,以进一步细化不同矿床成因类型的判别。未来伴随着研究的深入以及石英微量元素(成矿)数据的不断丰富,将有望进一步提高依据石英化学组成确定矿床成因类型的准确度。



(a). 石英的 Al-Ti 图解判别浅成低温热液型、造山型和斑岩型矿床; (b). 石英 10Ge-Ti-Al/50 三角图解中不同寄主岩石石英的特征微量元素比值; (c). 石英 Ti/Ge-P 图解判别不同矿床类型; (d). 石英 Li-Al 图解判别与 Sn 和 Cu 有关的脉状 Pb-Zn±Ag 矿床

图 13 基于石英化学组成的矿床成因判别图解^[16,28,44,157]

Fig. 13 Discrimination diagram of ore genesis based on quartz chemistry^[16,28,44,157]

4.3 指示矿化位置

在岩浆-热液成矿系统中,不同阶段和不同空间位置的石英存在微量元素组成上的矢量性差异。ROTTIER B 等^[21]对 21 个斑岩型-浅成低温热液型 Cu-(Au-Mo) 矿床、6 个花岗岩相关系统(包括花岗岩、伟晶岩、云英岩和 Sn-W-Li 矿床)和部分钙碱性弧火山岩中石英的微量元素数据进行了统计分析,结果显示:石英中的 Al/Ti 值、Sb/Ti 值、Ge/Ti 值

和 $(Sb + Ge)/Ti$ 值不仅能够有效区分斑岩型 Cu-(Au-Mo) 和浅成低温热液型多金属矿床中不同世代(钾化脉和石英-硫化物脉等)和演化阶段(斑岩、花岗岩和云英岩石英等)的矿脉,还能协助定位斑岩系统的成矿中心,说明石英的化学组成可以作为矢量找矿工具。

GAO S 等^[44]收集了全球范围内的 I 型斑岩-浅成低温热液(Cu-Mo-Au-Ag-Te)、S 型与 A 型花岗

岩-云英岩(W-Sn、稀有金属)系统中不同结构类型石英的微量元素数据,综合分析后发现:在I型斑岩成矿系统中,石英中Li和Al的含量与矿体的高程以及距斑岩体远近成正相关关系;其中,成矿系统浅部和远端位置的石英,其Ti含量较低,而Li、Al、Ge、As和Sb含量则相对较高,这与高温近端绿泥石中高Ti、远端绿帘石中高As、Sb含量的变化趋势相一致^[158-161]。相比之下,在花岗岩-云英岩成矿系统中,石英的Li和Al含量通常与矿化高程呈负相关关系。在A型花岗岩相关的W-Sn-Li矿床中,浅部云英岩含矿脉中的石英具有低Li、Al和高Ge特点,而在深部富含稀有金属花岗岩中的石英则表现出高Ti、Li和Al含量。此外,GAO S等^[44]还发现,与Sn矿化相关的Pb-Zn矿脉内的石英具有高Li含量,但与Cu(Mo)矿化相关的Pb-Zn-Ag矿脉内的石英表现出更低的Li含量,通过分析石英中Li-Al含量与高程之间的关系,可以明确区分出这两种矿化类型的差异(图13(d))。而这一差异可能与I型和S型岩浆热液系统的初始熔/流体成分有关,据此也可推断这类成矿系统中隐伏部位存在的矿化类型^[44]。

5 存在的问题及展望

目前,虽然围绕石英结构和化学组成开展了大量研究工作,但以下几个方向或问题仍然需要进一步的发展与探索。

(1)微量元素在石英-流体之间分配系数的研究相对匮乏。未来通过实验岩石学研究,有望进一步探讨不同的温度、压力、pH值和氧逸度等条件下,微量元素在石英-流体系统中的分配行为,为精确刻画成矿流体演化过程和理解矿床的形成提供关键信息。

(2)在沉积型矿床和变质型矿床研究中的应用相对有限。借鉴石英的结构和化学组成在岩浆-热液矿床的成矿和找矿研究中的方法和思路,有望在沉积型矿床中示踪成矿物质来源、反演成矿时的古气候与古纬度条件、查明成矿有利的岩性岩相条件,区分沉积成矿中的同生、成岩和后生作用,以及在变质型矿床中推断原岩建造、判断成矿构造背景和揭示成矿物理化学条件等方面得到应用。

(3)成熟的石英元素地球化学指标仍相对较少。由于石英中多数微量元素含量均较低,目前挖

掘出用于成矿和找矿研究方面的石英元素地球化学指标较为有限。随着高灵敏度、低检测限分析仪器的发展和成熟,有望发掘更多、更稳健的石英元素地球化学指标,如:稀土元素配分曲线特征对成矿环境和流体信息的揭示;Cu、Au、Mo等成矿元素的含量或比值与不同类型矿床之间的对应关系;大离子亲石元素和高场强元素对成矿物质来源和成矿流体演化的指示等。

(4)石英的其他同位素分析技术亟待开发和应用。近年来发展成熟的石英微区O同位素分析手段,在揭示成矿流体演化和多源流体混合过程方面,具有较好的应用效果,但对于石英其他同位素的分析和应用目前还很少。例如,石英的Si同位素,目前有少数基于传统溶样法分析的应用,其微区分析技术发展受限于同位素分馏效应、标样缺乏以及分析精度差等因素;对于石英中其他含量更低的如Sr和Nd同位素,也主要是基于传统溶样法的分析和应用,现在的微区分析技术手段,还很难达到如此低含量同位素分析的精确度和准确度。

参考文献

- [1] 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.
- [2] ZHAO X Y, ZHENG Y C, YANG Z S, et al. Formation and evolution of multistage ore-forming fluids in the Miocene Bangpu porphyry-skarn deposit, Southern Tibet: Insights from LA-ICP-MS trace elements of quartz and fluid inclusions[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2020, 204: 104556.
- [3] FERET F R, ROY D. Determination of quartz in bauxite by a combined X-ray diffraction and X-ray fluorescence method[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(3): 551-559.
- [4] BRUSNITSYN A I, STARIKOVA E V, ZHUKOV I G. Mineralogy of low grade metamorphosed manganese sediments of the Urals: Petrological and geological applications [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 85: 140-152.
- [5] 李凯,陈浩鹏,万欢,等.江西乐平涌山地区韧性剪切带对金矿化的控制及找矿远景[J]. *华东地质*, 2023, 44(4): 376-385.

- LI K, CHEN H P, WAN H, et al. Control effect of ductile shear zone on gold mineralization and its ore searching prospects in Yongshan area, Leping City, Jiangxi Province[J]. *East China Geology*, 2023, 44(4): 376-385.
- [6] RAMAN C V, NEDUNGADI T M K. The α - β transformation of quartz[J]. *Nature*, 1940, 145(3665): 147-147.
- [7] VAN LIER J A, BRUYN P L D, OVERBEEK J T G. The solubility of quartz[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1960, 64(11): 1675-1682.
- [8] LEVIEN L, PREWITT C T, WEIDNER D J. Structure and elastic properties of quartz at pressure[J]. *American Mineralogist*, 1980, 65(9/10): 920-930.
- [9] FLEM B, LARSEN R B, GRIMSTVEDT 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.
- [10] MÜLLER A, KRONZ A, BREITER K. Trace elements and growth patterns in quartz: a fingerprint of the evolution of the subvolcanic Podlesi Granite System (Krušné hory Mts., Czech Republic)[J]. *Bulletin of the Czech Geological Survey*, 2002, 77(2): 135-145.
- [11] MÜLLER A, WIEDENBECK M, VAN DEN KERKHOF A M, 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*, 2003, 15(4): 747-763.
- [12] 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.
- [13] DONOVAN J J, LOWERS H A, RUSK B G. Improved electron probe microanalysis of trace elements in quartz[J]. *American Mineralogist*, 2011, 96(2/3): 274-282.
- [14] MONECKE T, KEMPE U, GÖTZE 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.
- [15] 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.
- [16] RUSK B. Cathodoluminescent textures and trace elements in hydrothermal quartz [M]//GÖTZE J, MÖCKEL R. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. Berlin: Springer, 2012: 307-329.
- [17] JOURDAN A L V, MULLIS J, RAMSEYER K, et al. Evidence of growth and sector zoning in hydrothermal quartz from Alpine veins[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2009, 21(1): 219-231.
- [18] LUO K, ZHOU J X, HUANG Z L, et al. New insights into the evolution of Mississippi Valley-Type hydrothermal system: A case study of the Wushihe Pb-Zn deposit, South China, using quartz in-situ trace elements and sulfides in situ S-Pb isotopes[J]. *American Mineralogist*, 2020, 105(1): 35-51.
- [19] SCHRÖN W, SCHMÄDICKE E, THOMAS R, et al. Geochemische Untersuchungen an Pegmatitquarzen[J]. *Zeitschrift für geologische Wissenschaften*, 1988, 16(3): 229-244.
- [20] BREITER K, Ů URIŠOVÁ J, DOSBABA M. Chemical signature of quartz from S- and A-type rare-metal granites—A summary [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 125: 103674.
- [21] ROTTIER B, CASANOVA V. Trace element composition of quartz from porphyry systems: a tracer of the mineralizing fluid evolution[J]. *Mineralium Deposita*, 2021, 56(5): 843-862.
- [22] HOBBS B E. Recrystallization of single crystals of quartz[J]. *Tectonophysics*, 1968, 6(5): 353-401.
- [23] SWANSON S E, FENN P M. Quartz crystallization in igneous rocks [J]. *American Mineralogist*, 1986, 71(3/4): 331-342.
- [24] PIETRANIK A, HOLTZ F, KOEPKE J, et al. Crystallization of quartz dioritic magmas at 2 and 1 kbar: experimental results[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2009, 97(1): 1-21.
- [25] GRIFFITHS J H E, OWEN J, WARD I M. Paramagnetic resonance in neutron-irradiated diamond and smoky quartz[J]. *Nature*, 1954, 173(4401): 439-440.
- [26] 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.
- [27] WEIL J A. A review of the EPR spectroscopy of the point defects in α -quartz: The decade 1982—1992 [M]//HELMS C R, DEAL B E. *The Physics and*

- Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface 2. New York: Springer, 1993: 131-144.
- [28] GÖTZE J. Chemistry, textures and physical properties of quartz—geological interpretation and technical application[J]. *Mineralogical Magazine*, 2009, 73(4): 645-671.
- [29] WATTG 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] DER CHANNER D M, BRAY C J, SPOONER E T C. Integrated cation—anion/volatile fluid inclusion analysis by gas and ion chromatography; methodology and examples[J]. *Chemical Geology*, 1999, 154(1/4): 59-82.
- [33] PENNISTON-DORLAND S C. Illumination of vein quartz textures in a porphyry copper ore deposit using scanned cathodoluminescence: Grasberg Igneous Complex, Irian Jaya, Indonesia [J]. *American Mineralogist*, 2001, 86(5/6): 652-666.
- [34] WATSON E B. Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(24): 5013-5020.
- [35] LARKIN J J, ARMINGTON A F, O'CONNOR J J, et al. Growth of quartz with high aluminum concentration[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1982, 60(1): 136-140.
- [36] IHINGER P D, ZINK S I. Determination of relative growth rates of natural quartz crystals[J]. *Nature*, 2000, 404(6780): 865-869.
- [37] CHERNIAK D J, WATSON E B, WARK D A. Ti diffusion in quartz[J]. *Chemical Geology*, 2007, 236(1/2): 65-74.
- [38] ROTTIER B, REZEAU H, CASANOVA V, et al. Trace element diffusion and incorporation in quartz during heating experiments[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2017, 172(4): 23.
- [39] TAILBY N D, CHERNIAK D J, WATSON E B. Al diffusion in quartz[J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(6): 839-847.
- [40] DENNEN W H. Stoichiometric substitution in natural quartz[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1966, 30(12): 1235-1241.
- [41] PACÁK K, ZACHARIÁŠ J, STRNAD L. Trace-element chemistry of barren and ore-bearing quartz of selected Au, Au-Ag and Sb-Au deposits from the Bohemian Massif[J]. *Journal of Geosciences*, 2019, 64(1): 19-35.
- [42] THOMAS J B, BRUCE WATSON E, 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.
- [43] MÜLLER A, HERKLOTZ G, GIEGLING H. Chemistry of quartz related to the Zinnwald/Cinovec Sn-W-Li greisen-type deposit, Eastern Erzgebirge, Germany [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 190: 357-373.
- [44] GAO S, ZOU X Y, HOFSTRA A H, et al. Trace elements in quartz: Insights into source and fluid evolution in magmatic-hydrothermal systems[J]. *Economic Geology*, 2022, 117(6): 1415-1428.
- [45] 严薇, 刘曦, 孙赛军, 等. 5 GPa、1 500~1 750 °C 条件下微量元素在柯石英与含水硅酸盐熔体之间分配行为的实验研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2021, 51(8): 1375-1388.
- YAN W, LIU X, SUN S J, et al. Experimental constraints on trace element partitioning between coesite and hydrous silicate melt at 5 Gpa and 1 500~1 750 °C [J]. *Science China Earth Sciences*, 2021, 64(7): 1171-1183.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] MÜLLER A, IHLEN P M, KRONZ A. Quartz chemistry in polygeneration Sveconorwegian pegmatites, Froland, Norway [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2008, 20(4): 447-463.

- [49] MÜLLER A, WANVIK J E, IHLEN P M. Petrological and chemical characterisation of high-purity quartz deposits with examples from Norway [M]//GÖTZE J, MÖCKEL R. Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. Berlin: Springer, 2012: 71-118.
- [50] 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 X Y, SUN C, CAO J Y, et al. High purity quartz: research progress and perspective review[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(1): 231-244.
- [51] 陈剑锋, 张辉. 石英晶格中微量元素组成对成岩成矿作用的示踪意义[J]. 高校地质学报, 2011, 17(1): 125-135.
CHEN J F, ZHANG H. Trace elements in quartz lattice and their implications for petrogenesis and mineralization[J]. Geological Journal of China Universities, 2011, 17(1): 125-135.
- [52] 陈小丹, 陈振宇, 程彦博, 等. 热液石英中微量元素特征及应用: 认识与进展[J]. 地质论评, 2011, 57(5): 707-717.
CHEN X D, CHEN Z Y, CHENG Y B, et al. Distribution and application of trace elements in hydrothermal quartz: understanding and prospecting [J]. Geological Review, 2011, 57(5): 707-717.
- [53] 卞玉冰, 邹少浩, 许德如, 等. 石英的结构和微量元素特征研究进展及其在岩浆-热液矿床中的应用[J]. 大地构造与成矿学, 2023, 47(2): 407-427.
BIAN Y B, ZOU S H, XU D R, et al. Research progress on textural and trace element characteristics of quartz and its application in magmatic-hydrothermal deposits [J]. Geotectonica et Metallogenia, 2023, 47(2): 407-427.
- [54] VERNON R H. Evaluation of the "quartz-eye" hypothesis [J]. Economic Geology, 1986, 81(6): 1520-1527.
- [55] SIBSON R H, SCOTT J. Stress/fault controls on the containment and release of overpressured fluids: Examples from gold-quartz vein systems in Juneau, Alaska; Victoria, Australia and Otago, New Zealand[J]. Ore Geology Reviews, 1998, 13(1/5): 293-306.
- [56] DOWLING K, MORRISON G. Application of quartz textures to the classification of gold deposits using North Queensland examples [M]//KEAYS R R, RAMSAY E R H, GROVES D I. The Geology of Gold Deposits: The Perspective in 1988. Boulder: Society of Economic Geologists, 1989: 342-355.
- [57] WANG D Z, LIU J J, CARRANZA E J M, et al. Formation and evolution of snowball quartz phenocrysts in the Dongping porphyritic granite, Hebei Province, China: Insights from fluid inclusions, cathodoluminescence, trace elements, and crystal size distribution study[J]. Lithos, 2019, 340/341: 239-254.
- [58] DONG G Y, MORRISON G, JAIRETH S. Quartz textures in epithermal veins, Queensland: classification, origin and implication[J]. Economic Geology, 1995, 90(6): 1841-1856.
- [59] PIAZOLO S, PRIOR D J, HOLNESS M D. The use of combined cathodoluminescence and EBSD analysis: a case study investigating grain boundary migration mechanisms in quartz [J]. Journal of Microscopy, 2005, 217(2): 152-161.
- [60] MÖRK M B E, MOEN K. Compaction microstructures in quartz grains and quartz cement in deeply buried reservoir sandstones using combined petrography and EBSD analysis[J]. Journal of Structural Geology, 2007, 29(11): 1843-1854.
- [61] MARSHALL J D. Cathodoluminescence of geological materials by D. J. Marshall, Unwin Hyman, 1988. No. of pages: 146. Price: £60. 00 (Hardback). ISBN 004 5520267 [J]. Geological Journal, 1991, 26(4): 351.
- [62] GÖTZE J. Application of cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in geosciences[J]. Microscopy and Microanalysis, 2012, 18(6): 1270-1284.
- [63] GÖTZE J, PAN Y M, MÜLLER A. Mineralogy and mineral chemistry of quartz: a review [J]. Mineralogical Magazine, 2021, 85(5): 639-664.
- [64] EDWARDS P R, MARTIN R W, O'DONNELL K P, et al. Simultaneous composition mapping and hyperspectral cathodoluminescence imaging of InGaN epilayers [J]. Physica Status Solidi (C), 2003(7): 2474-2477.
- [65] MACRAE C M, WILSON N C, JOHNSON S A, et al. Hyperspectral mapping—combining cathodoluminescence and X-ray collection in an electron microprobe[J]. Microscopy research and technique, 2005, 67(5): 271-277.
- [66] 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.
- [67] ZINKERNAGEL U. Cathodoluminescence of quartz and its application to sandstone petrology[J]. Contri-

- butions to Sedimentary Geology, 1978, 8: 1-69.
- [68] 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 P-T-X properties in authigenic quartz[J]. American Mineralogist, 1996, 81(7/8): 891-901.
- [69] RAMSEYER K, FISCHER J, MATTER A, et al. A cathodoluminescence microscope for low intensity luminescence [J]. Journal of Sedimentary Research, 1989, 59(4): 619-622.
- [70] LIU X H, XU J W, LAI J Q, et al. Genetic significance of trace elements in hydrothermal quartz from the Xiangzhong metallogenic province, South China [J]. Ore Geology Reviews, 2023, 152: 105229.
- [71] PATEL A B, BUNDHELIYA A R, ZALA R V, et al. A brief review on dissolution method development [J]. Asian Journal of Pharmaceutical Analysis, 2022, 12(2): 127-134.
- [72] LEHMANN K, BERGER A, GÖTTE 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.
- [73] SINDERN S. Analysis of rare earth elements in rock and mineral samples by ICP-MS and LA-ICP-MS[J]. Physical Sciences Reviews, 2017, 2(2): 20160066.
- [74] TSUJI K, SPOLNIK Z, WAGATSUMA K, et al. Detection limits of grazing-exit EPMA for particle analysis [J]. Microchimica Acta, 2000, 132(2): 357-360.
- [75] LAHAYE N L, HARILAL S S, DIWAKAR P K, et al. The effect of laser pulse duration on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and detection limits in fs-LA-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(11): 1781-1787.
- [76] 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.
- [77] XIA X P, CUI Z X, LI W C, et al. Zircon water content; reference material development and simultaneous measurement of oxygen isotopes by SIMS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(6): 1088-1097.
- [78] CUI Z X, XIA X P, YANG Q, et al. SIMS zircon hydrogen isotope and H₂O content analyses and reference material development[J]. Atomic Spectroscopy, 2022, 43(1): 70-76.
- [79] FISCHER M, RÖLLER K, KÜSTER M, et al. Open fissure mineralization at 2600 m depth in Long Valley Exploratory Well (California)—insight into the history of the hydrothermal system[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2003, 127(3/4): 347-363.
- [80] 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.
- [81] YANG L, TIAN Y Y, LI Q Z, et al. Texture and trace element characteristics of quartz in the Dongyuan porphyry W deposit, eastern China [J]. Solid Earth Sciences, 2023, 8(4): 305-318.
- [82] ZHONG F J, ZHANG X T, WANG K X, et al. Genesis of the Mianhuakeng granite-related uranium deposit, South China: Insights from cathodoluminescence imaging, fluid inclusions, and trace elements composition of hydrothermal quartz [J]. Ore Geology Reviews, 2023, 154: 105308.
- [83] LAN Q, LIN J R, FU S L, et al. Cathodoluminescent textures and trace element signatures of hydrothermal quartz from the granite-related No. 302 uranium deposit, South China: A reconnaissance study for their genetic significances [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2021, 224: 106740.
- [84] WANG S L, PENG H J, WANG T R, et al. Trace element composition and cathodoluminescence of quartz in the Hongniu—Hongshan Skarn deposit in Yunnan Province, Southwest China [J]. Frontiers in Earth Science, 2022, 10: 864118.
- [85] HALLBAUER D K. The use of selected trace elements in vein quartz and quartz pebbles in identifying processes of formation and source rocks [C]//Geological Society of South Africa 24th Congress. Bloemfontein, 1992: 157-159.
- [86] GÖTZE J, PLÖTZE M. Investigation of trace-element distribution in detrital quartz by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) [J]. European Journal of Mineralogy, 1997, 9(3): 529-538.
- [87] 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.
- [88] 池国祥, 赖健清. 流体包裹体在矿床研究中的作用[J]. 矿床地质, 2009, 28(6): 850-855.
- CHI G X, LAI J Q. Roles of fluid inclusions in study of mineral deposits [J]. Mineral Deposits, 2009, 28(6): 850-855.
- [89] POTTER II R W. Pressure corrections for fluid-inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-H₂O[J]. Journal of Research of the U. S. Geological Survey, 1977, 5(5): 603-607.
- [90] BODNAR R J. Reequilibration of fluid inclusions [M]//SAMSON I, ANDERSON A, MARSHALL D. Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Blacksburg: Mineralogical Association of Canada, 2003: 213-230.
- [91] ZHOU Z J, CHEN Y J, JIANG S Y, et al. Isotope and fluid inclusion geochemistry and genesis of the Qiangma gold deposit, Xiaolinling gold field, Qinling Orogen, China[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 66: 47-64.
- [92] SU W C, HEINRICH C A, PETTKE T, et al. Sediment-hosted gold deposits in Guizhou, China: products of wall-rock sulfidation by deep crustal fluids [J]. Economic Geology, 2009, 104(1): 73-93.
- [93] LI J W, HU R Z, XIAO J F, et al. Genesis of gold and antimony deposits in the Youjiang metallogenic province, SW China: evidence from in situ oxygen isotopic and trace element compositions of quartz[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 116: 103257.
- [94] BAKER T, LANG J R. Reconciling fluid inclusion types, fluid processes, and fluid sources in skarns: an example from the Bismark Deposit, Mexico[J]. Mineralium Deposita, 2003, 38(4): 474-495.
- [95] MAO W, RUSK B, YANG F C, 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.
- [96] SUN M Y, MONECKE T, REYNOLDS T J, et al. Understanding the evolution of magmatic-hydrothermal systems based on microtextural relationships, fluid inclusion petrography, and quartz solubility constraints: insights into the formation of the Yulong Cu-Mo porphyry deposit, eastern Tibetan Plateau, China [J]. Mineralium Deposita, 2021, 56(5): 823-842.
- [97] 郑方顺, 宋国学. 锆异常在地质学中的应用[J]. 岩石学报, 2023, 39(9): 2832-2856.
- ZHENG F S, SONG G X. Application of Eu anomaly in Geology[J]. Acta Petrologica Sinica, 2023, 39(9): 2832-2856.
- [98] 陈华勇, 张莉, 李登峰, 等. 南天山萨瓦亚尔顿金矿床稀土微量元素特征及其成因意义[J]. 岩石学报, 2013, 29(1): 159-166.
- CHEN H Y, ZHANG L, LI D F, et al. Characteristics of rare earth and trace elements of the Sawayaerdun gold deposit, Southwest Tianshan; implications for ore genesis[J]. Acta Petrologica Sinica, 2013, 29(1): 159-166.
- [99] 第鹏飞, 汤庆艳, 刘聪, 等. 西秦岭夏河—合作地区早子沟和加甘滩金矿床石英微量元素特征及意义[J]. 现代地质, 2021, 35(6): 1608-1621.
- DI P F, TANG Q Y, LIU C, et al. Trace element characteristics of quartz from the Zaozigou and Jiagantan Gold deposits in the Xiahe-Hezuo district, West Qinling [J]. Geoscience, 2021, 35 (6): 1608-1621.
- [100] WARK D A, WATSON E B. TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2006, 152(6): 743-754.
- [101] HUANG R F, AUDÉTAT A. The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 84: 75-89.
- [102] AUDÉTAT A. Compositional evolution and formation conditions of magmas and fluids related to porphyry Mo mineralization at Climax, Colorado[J]. Journal of Petrology, 2015, 56(8): 1519-1546.
- [103] CODEÇO M S, WEIS P, TRUMBULL R B, et al. Chemical and boron isotopic composition of hydrothermal tourmaline from the Panasqueira W-Sn-Cu deposit, Portugal[J]. Chemical Geology, 2017, 468: 1-16.
- [104] SCHIRRA M, LAURENT O, ZWYER T, et al. Fluid evolution at the Batu Hijau porphyry Cu-Au deposit, Indonesia: Hypogene sulfide precipitation from a single-phase aqueous magmatic fluid during chlorite—white-mica alteration [J]. Economic Geology, 2022, 117(5): 979-1012.
- [105] 赵晓瑜, 钟宏. 罗卜岭斑岩 Cu-Mo 矿床成矿流体演化: 来自石英阴极发光及 LA-ICP-MS 微量元素的制约[J]. 矿物学报, 2022, 42(5): 579-589.
- ZHAO X Y, ZHONG H. The evolution of ore-

- forming fluids of the Luoboling porphyry Cu-Mo deposit: constraints from cathode luminescence images and LA-ICP-MS trace element analyses of quartzes[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2022, 42(5): 579-589.
- [106] RAMBOZ C, PICHAVANT M, WEISBROD A. Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data: II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility[J]. *Chemical Geology*, 1982, 37(1/2): 29-48.
- [107] CLINE J S, HOFSTRA A H, MUNTEAN J L, et al. Carlin-type gold deposits in Nevada: Critical geologic characteristics and viable models[M]//HEDEN-QUIST J W, THOMPSON J D H, GOLDFARB R J, et al. *Economic Geology 100th Anniversary*. Littleton: Society of Economic Geologists, 2005: 451-484.
- [108] 周云, 段其发, 陈毓川, 等. 湘西龙山江家垅铅锌矿床石英 Rb-Sr 同位素测年与示踪研究[J]. *中国地质*, 2015, 42(2): 597-606.
- ZHOU Y, DUAN Q F, CHEN Y C, et al. Rb-Sr dating and tracer study of quartz from the Jiangjiaya lead-zinc deposit in western Hunan[J]. *Geology in China*, 2015, 42(2): 597-606.
- [109] SHU Q H, CHANG Z S, MAVROGENES J. Fluid compositions reveal fluid nature, metal deposition mechanisms, and mineralization potential: an example at the Haobugao Zn-Pb skarn, China[J]. *Geology*, 2021, 49(4): 473-477.
- [110] LEHMANN K, PETTKE T, RAMSEYER K. Significance of trace elements in syntaxial quartz cement, Haushi Group sandstones, Sultanate of Oman[J]. *Chemical Geology*, 2011, 280(1-2): 47-57.
- [111] YAN J, MAVROGENES J A, LIU S, et al. Fluid properties and origins of the Lannigou Carlin-type gold deposit, SW China: Evidence from SHRIMP oxygen isotopes and LA-ICP-MS trace element compositions of hydrothermal quartz[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2020, 215: 106546.
- [112] ROTTIER B, KOUZMANOV K, CASANOVA V, et al. Tracking fluid mixing in epithermal deposits—insights from in-situ $\delta^{18}\text{O}$ and trace element composition of hydrothermal quartz from the giant Cerro de Pasco polymetallic deposit, Peru[J]. *Chemical Geology*, 2021, 576: 120277.
- [113] ZIELINSKI R A. Uraniferous opal, Virgin Valley, Nevada: Conditions of formation and implications for uranium exploration[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1982, 16(3): 197-216.
- [114] 邱华宁, 白秀娟. 流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术与应用[J]. *地球科学*, 2019, 44(3): 685-697.
- QIU H N, BAI X J. Fluid inclusion $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating technique and its applications [J]. *Earth Science*, 2019, 44(3): 685-697.
- [115] 业渝光. 电子自旋共振(ESR)测年方法简介[J]. *中国地质*, 1992(3): 28-29.
- YE Y G. Introduction of electron spin resonance dating[J]. *Geology in China*, 1992(3): 28-29.
- [116] RINK W J. Electron spin resonance (ESR) dating and ESR applications in Quaternary science and archaeometry[J]. *Radiation Measurements*, 1997, 27(5/6): 975-1025.
- [117] 尹功明, 林敏. 沉积物电子自旋共振测年现状[J]. *核技术*, 2005, 28(5): 399-402.
- YIN G M, LIN M. Present status of ESR dating of sediments[J]. *Nuclear Techniques*, 2005, 28(5): 399-402.
- [118] 杨坤光, 梁兴中, 谢建磊, 等. ESR 定年: 一种确定脆性断层活动年龄的方法原理与应用[J]. *地球科学进展*, 2006, 21(4): 430-435.
- YANG K G, LIANG X Z, XIE J L, et al. ESR dating, the principle and application of a method to determine active ages of brittle faults[J]. *Advances in Earth Science*, 2006, 21(4): 430-435.
- [119] DUVAL M, ARNOLD L J, RIXHON G. Electron spin resonance (ESR) dating in Quaternary studies: evolution, recent advances and applications[J]. *Quaternary International*, 2020, 556: 1-10.
- [120] AMELIN Y, BACK M. Opal as a U-Pb geochronometer: search for a standard[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1/2): 67-86.
- [121] NEYMARK L A, PACES J B. Consequences of slow growth for $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating of Quaternary opals, Yucca Mountain, NV, USA[J]. *Chemical Geology*, 2000, 164(1/2): 143-160.
- [122] NEMCHIN A A, NEYMARK L A, SIMONS S L. U-Pb SHRIMP dating of uraniferous opals[J]. *Chemical Geology*, 2006, 227(1/2): 113-132.
- [123] LUDWIG K R, LINDSEY D A, ZIELINSKI R A, et al. U-Pb ages of uraniferous opals and implications for the history of beryllium, fluorine, and uranium mineralization at Spor Mountain, Utah[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 46(2): 221-232.
- [124] NEYMARK L A, PACES J B. Ion-probe U-Pb dating of authigenic and detrital opal from Neogene-Quaternary alluvium [J]. *Earth and Planetary Science*

- Letters, 2013, 361: 98-109.
- [125] NURIEL P, MILLER D M, SCHMIDT K M, et al. Ten-million years of activity within the Eastern California Shear Zone from U-Pb dating of fault-zone opal [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 521: 37-45.
- [126] ROSSMAN G R, WEIS D, WASSERBURG G J. Rb, Sr, Nd and Sm concentrations in quartz [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51 (9): 2325-2329.
- [127] 杨屹. 阿尔金大平沟金矿床成矿时代 Rb-Sr 定年[J]. *新疆地质*, 2003, 21(3): 303-306.
YANG Y. Rb-Sr isotope age of the mineralization of Dapinggou gold deposits in Altun[J]. *Xinjiang Geology*, 2003, 21(3): 303-306.
- [128] 张宇, 邵拥军, 全伟, 等. 铜陵新桥 Cu-S-Fe 矿床下盘石英黄铁矿脉石英流体包裹体 Rb-Sr 同位素定年[J]. *地质论评*, 2015, 61(5): 1168-1176.
ZHANG Y, SHAO Y J, QUAN W, et al. Rb-Sr isotope dating of the fluid inclusions in quartz from quartz-pyrite veins in the footwall of Xinqiao Cu-S-Fe deposit, Tongling [J]. *Geological Review*, 2015, 61(5): 1168-1176.
- [129] MAO G Z, HUA R M, LONG G M, et al. Rb-Sr dating of pyrite and quartz fluid inclusions and origin of ore-forming materials of the Jinshan Gold deposit, Northeast Jiangxi Province, South China [J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 2013, 87 (6): 1658-1667.
- [130] TAN J, WEI J H, LI Y J, et al. Origin and geodynamic significance of fault-hosted massive sulfide gold deposits from the Guocheng—Liaoshang metallogenic belt, eastern Jiaodong Peninsula: Rb-Sr dating, and H-O-S-Pb isotopic constraints [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65: 687-700.
- [131] SCHNEIDER J, HAACK U, STEDINGK K. Rb-Sr dating of epithermal vein mineralization stages in the eastern Harz Mountains (Germany) by paleomixing lines [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(10): 1803-1819.
- [132] 胡俊良, 陈娇霞, 徐德明, 等. 湘东北七宝山铜多金属矿床成矿时代及成矿物质来源——石英脉 Rb-Sr 定年和 S-Pb 同位素组成 [J]. *地质通报*, 2017, 36(5): 857-866.
HU J L, CHEN J X, XU D M, et al. Age and sources of the ore-forming material for the Qibaoshan Cu-polymetallic deposit in Hunan Province: evidence from quartz vein Rb-Sr isotopic dating and S-Pb isotopes [J]. *Geological Bulletin of China*, 2017, 36(5): 857-866.
- [133] 刘建明, 赵善仁, 沈洁, 等. 成矿流体活动的同位素定年方法评述 [J]. *地球物理学进展*, 1998, 13(3): 46-55.
LIU J M, ZHAO S R, SHEN J, et al. Review on direct isotopic dating of hydrothermal ore-forming processes [J]. *Progress in Geophysics*, 1998, 13(3): 46-55.
- [134] 姚海涛, 郑海飞. 流体包裹体 Rb-Sr 等时线定年的可靠性 [J]. *地球化学*, 2001, 30(6): 507-511.
YAO H T, ZHENG H F. Comment on the reliability of Rb Sr isochrone dating by using fluid inclusion in minerals [J]. *Geochimica*, 2001, 30(6): 507-511.
- [135] QIU H N, DAI T M. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ technique for dating the fluid inclusions of quartz from a hydrothermal deposit [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1989, 34 (22): 1887-1890.
- [136] TURNER G, BANNON M P. Argon isotope geochemistry of inclusion fluids from granite-associated mineral veins in southwest and northeast England [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56 (1): 227-243.
- [137] KENDRICK M A, MILLER J M, PHILLIPS D. Part II. Evaluation of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ quartz ages: Implications for fluid inclusion retentivity and determination of initial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ values in Proterozoic samples [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (10): 2562-2576.
- [138] LIU J, WU G, QIU H N, et al. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating, fluid inclusions and S-Pb isotope systematics of the Shabaosi gold deposit, Heilongjiang Province, China [J]. *Geological Journal*, 2015, 50(5): 592-606.
- [139] BAI X J, JIANG Y D, HU R G, et al. Revealing mineralization and subsequent hydrothermal events: Insights from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ isochron and novel gas mixing lines of hydrothermal quartzs by progressive crushing [J]. *Chemical Geology*, 2018, 483: 332-341.
- [140] BAI X J, LIU M, HU R G, et al. Well-Constrained mineralization ages by integrated $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and U-Pb dating techniques for the Xitian W-Sn polymetallic deposit, South China [J]. *Economic Geology*, 2022, 117 (4): 833-852.
- [141] HU R G, PANG B C, BAI X J, et al. Progressive crushing $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of a gold-bearing quartz vein from the Liaotun Carlin-type gold deposit, Guan-

- gxi, southern China[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 12793.
- [142] COSTA F, SHEA T, UBIDE T. Diffusion chronometry and the timescales of magmatic processes[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2020, 1(4): 201-214.
- [143] TURNER S, COSTA F. Measuring timescales of magmatic evolution [J]. *Elements*, 2007, 3(4): 267-272.
- [144] BRADSHAW R W, KENT A J R. The analytical limits of modeling short diffusion timescales [J]. *Chemical Geology*, 2017, 466: 667-677.
- [145] MIZUTANI S, OHDOMARI I, MIYAZAWA T, et al. Diffusion of gallium in quartz and bulk-fused silica [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(3): 1470-1473.
- [146] PANKRATH R, FLÖRKE O W. Kinetics of Al-Si exchange in low and high quartz: calculation of Al diffusion coefficients[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1994, 6(4): 435-457.
- [147] CHERNIAK D J. Silicon self-diffusion in single-crystal natural quartz and feldspar[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 214(3/4): 655-668.
- [148] CHEN Q, WANG C M, BAGAS L, et al. Time scales of multistage magma-related hydrothermal fluids at the giant Yulong porphyry Cu-Mo deposit in eastern Tibet: insights from titanium diffusion in quartz[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 139: 104459.
- [149] LI Y, ALLEN M B, LI X H. Millennial pulses of ore formation and an extra-high Tibetan Plateau[J]. *Geology*, 2022, 50(6): 665-669.
- [150] LI Y, PAN J Y, WU L G, et al. Transient tin mineralization from cooling of magmatic fluids in a long-lived system[J]. *Geology*, 2023, 51(3): 305-309.
- [151] SCHRÖN W, BAUMANN L, RANK K. Zur Charakterisierung von Quartzgenerationen in den postmagmatogenen Erzformationen des Erzgebirges [J]. *Zeitschrift für geologische Wissenschaften Berlin*, 1982, 10(12): 1499-1521.
- [152] 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 H, ZHANG H. 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.
- [153] BREITER K M. Evolution of rare-metal granitic magmas documented by quartz chemistry[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2009, 21(2): 335-346.
- [154] BREITER K, SVOJTKA M, ACKERMAN L, et al. Trace element composition of quartz from the Variscan Altenberg—Teplice caldera (Krušné hory/Erzgebirge Mts, Czech Republic/Germany): insights into the volcano-plutonic complex evolution [J]. *Chemical Geology*, 2012, 326/327: 36-50.
- [155] 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.
- [156] 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.
- [157] 王瑀, 邱昆峰, 侯照亮, 等. 石英 Ti/Ge-P: 基于机器学习的矿床类型判别新图解[J]. *岩石学报*, 2022, 38(1): 281-290.
- WANG Y, QIU K F, HOU Z L, et al. Quartz Ti/Ge-P discrimination diagram: a machine learning based approach for deposit classification[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2022, 38(1): 281-290.
- [158] CHANG Z S, HEDENQUIST J W, WHITE N C, et al. Exploration tools for linked porphyry and epithermal deposits: example from the Mankayan intrusion-centered Cu-Au district, Luzon, Philippines [J]. *Economic Geology*, 2011, 106(8): 1365-1398.
- [159] WILKINSON J J, CHANG Z S, COOKE D R, et al. The chlorite proximitor: a new tool for detecting porphyry ore deposits[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 152: 10-26.
- [160] COOKE D R, AGNEW P, HOLLINGS P, et al. Recent advances in the application of mineral chemistry to exploration for porphyry copper-gold-molybdenum deposits: detecting the geochemical fingerprints and footprints of hypogene mineralization and alteration [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2020, 20(2): 176-188.
- [161] PACEY A, WILKINSON J J, COOKE D R. Chlorite and epidote mineral chemistry in porphyry ore systems: a case study of the Northparkes district, New South Wales, Australia[J]. *Economic Geology*, 2020, 115(4): 701-727.

Texture and chemistry of quartz and its applications in ore genesis and mineral exploration

LI Yuzhao¹, LI Huan², CAI Heng'an², JIN Xiaoye¹

(1. *School of Earth Resources and State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;*

2. *The First Geological Brigade, Hubei Geological Bureau, Daye 435100, Hubei, China*)

Abstract: Quartz is one of the most common minerals in various hydrothermal ore deposits and has long been the focus of economic geologists and prospecting engineers. With the advancement of high-spatial-resolution observation and microanalysis techniques in recent years, the study of quartz textures and chemistry plays increasingly important roles in understanding ore genesis and guiding mineral exploration. This paper provides a review of recent advances in quartz textures and chemistry and its applications for ore genesis and mineral exploration. We first focus on the detailed observation of quartz textures and relevant generations in hydrothermal ore deposits, and then document the applications of quartz trace elements, isotope and fluid inclusion in tracing the source of ore-forming materials, understanding the ore-forming process, revealing the mechanism of ore enrichment, and providing timing constraints on ore formation. Additionally, this paper also explores vector variation of quartz chemistry and its applications in metallogenic potential analysis, ore types discrimination, and delineation of mineralization centers. Finally, we summarized the main issues that may exist in the current study and provided some prospects for future studies.

Key words: quartz mineralogy characteristics; quartz textures; quartz chemistry; ore genesis; mineral prospecting