

高纯石英砂原料矿中流体包裹体研究

张立, 胡修权, 彭兴华, 尤大海, 李国栋, 张晋

(湖北冶金地质研究所(中南冶金地质研究所), 湖北省矿物材料及
应用工程技术研究中心, 湖北 宜昌 443003)

摘要: 高纯石英砂作为一种重要的非金属电子新材料, 对原料中包裹体杂质元素要求较高, 其中包裹体的存在对其纯度及性能有重要影响。据此, 对国外某脉石英矿中包裹体采用光学显微镜、X 射线衍射、等离子体原子发射光谱、显微测温 and 激光拉曼光谱等多项测试方法, 进行了详细的研究。结果显示: 矿石中 SiO_2 含量 $>99.9\%$, 杂质元素主要为 Al、碱金属元素、Fe; 原料中包裹体为单相盐水溶液包裹体、两相盐水溶液包裹体和含 CO_2 三相包裹体, 无固相包裹体。两个样品包裹体的均一温度分别为 $120\sim 270^\circ\text{C}$ 、 $90\sim 140^\circ\text{C}$, 表明该矿床为中低温热液变质石英岩。原矿经过包裹体剔除、杂质元素降低后可作为高纯石英砂原料。

关键词: 脉石英; 流体包裹体; 均一温度; 高纯石英砂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.033

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 03-0188-05

高纯石英砂作为一种现代高科技战略物质, 广泛的应用于石英玻璃、集成电路、光纤、军事和航天工业等领域^[1-2]。脉石英作为高纯石英砂原料的一种, 它是指由伟晶成因或热液成因的石英晶体缝合而组成的岩石^[3], 主要形成于花岗岩和片麻岩。矿体多呈透镜状、串珠状、脉状、扁豆状、囊状等。矿石多为致密块状, 矿物组成主要为石英集合体^[4]

矿物包裹体是成岩成矿流体(含气液的流体或者硅酸盐熔融体)在矿物结晶生长过程中被包裹体在矿物晶格缺陷或穴窝中的、至今尚在主矿物中封存并与主矿物有着相的界限的那一部分物质^[5]。脉石英中 90% 以上的液体包裹体为次生包裹体, 这是在构造破碎后, 压碎、粒化引起裂隙后形成的^[6]。次生包裹体与主矿物同时形成, 假次生包裹体要晚于主矿物形成, 二者均位于主矿物裂隙当中, 包裹体形状一般呈狭长型。包裹体中含有的微量杂质元素是评价石英原料能否用于制备高纯石英砂的先天气条件。在熔融石英玻璃过程中, 原料中的气液包裹体所含有的羟基主要由

水分子和羟基水(OH^-)与 SiO_2 反应而形成, 会产生气泡、气线等缺陷, 而且部分包裹体中的水会溶解于石英玻璃中形成残余羟基^[7], 导致高纯石英砂制品的理化性质发生变化。因此, 对原料中包裹体杂质分布及其赋存形式研究具有重要意义。本文对国外某高纯石英砂原料中包裹体类型、大小、分布形态等特征进行了分析, 为该矿石能否作为高纯石英砂原料及深加工提纯提供了科学的依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器

X 射线衍射仪: 布鲁克 D8Advance; 电感耦合等离子体原子发射光谱仪: Varian700-0ES; 显微相机: Scope1.AX10+; 偏光显微镜: AxiolamMRC; 偏光显微镜: OLYMPUS-BX51; 激光拉曼光谱分析仪: inVia; 显微冷热台: THMSG600 地质型, $0\sim 600^\circ\text{C}$ 的精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$, $0\sim -196^\circ\text{C}$ 的精度为 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

1.2 分析方法

石英中的包裹体均一温度采用红外显微测温

收稿日期: 2020-11-02

基金项目: 湖北省科技发展专项资助(KJFZ2019021)

作者简介: 张立(1987-), 男, 助理研究员, 硕士, 主要从事非金属矿物材料制备及矿产资源综合利用研究。

法，主要是在红外显微镜上面装上冷—热两用台，即可进行流体包裹体的正常测温。

2 结果讨论

2.1 矿石杂质元素及矿物组成

2.1.1 矿石杂质元素分析

石英中杂质元素分析结果见表1，通过分析结

果可知，矿石中的杂质元素主要为 Al 占比 52.97%、Ca 占比 16.57%、Fe 11.96% 和少量碱金属元素，其他元素含量极少。

2.1.2 矿物组成

由图1测试结果可知，原矿 XRD 图谱中只有石英峰，与石英标准卡片 PDF#46-1045 一致，矿石组成矿物为石英。

表1 矿石杂质元素分析结果/ (μg·g⁻¹)
Table 1 Analysis results of impurity elements in the ore

元素	Al	Ca	Fe	K	Li	Mg	Na	Mn	B	Ti	总含量
含量	36.53	11.43	8.25	2.14	3.38	0.88	4.90	0.038	0.062	1.36	68.97
百分比	52.97	16.57	11.96	3.10	4.90	1.28	7.10	0.06	0.09	1.97	100.00

由图1可知，石英晶体较透明，由于构造作用，石英晶体发育较多显微裂纹，有较多显微裂隙相互穿插，可能有多期构造作用和重结晶现象。综合杂质元素分析结果，矿石中主要杂质元素 Al 等可能来源于少量白云母，Ca、Na、Mg 等可能存在于石英颗粒包裹体中，Fe 可能存在于石

英颗粒表面少量粘土中。

2.2 包裹体分析

2.2.1 包裹体岩相学特征

不同产地石英晶体中包裹体含量存在较大差异，透明度越高包裹体含量越少，反之含量越多，原矿偏光显微照片见图2。石英中包裹体含量通过镜下观察，一般采用面积法推算得出。根据表2鉴定结果，该石英晶体中包裹体含量约为25%。石英中包裹体主要为气液两相盐水溶液包裹

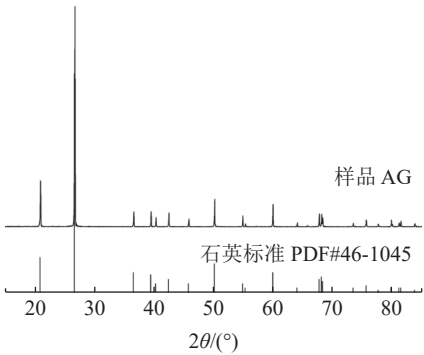


图1 原矿 XRD
Fig.1 XRD patterns of samples

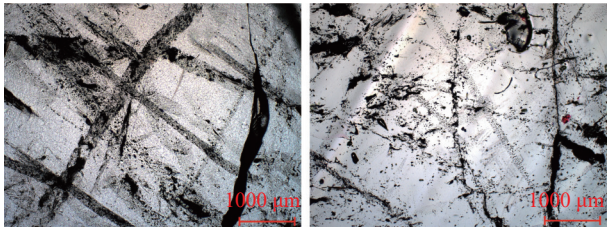


图2 原矿偏光显微照片
Fig.2 Micrographs of samples

表2 包裹体测温分析结果
Table 2 Microscopic temperature measurement results of fluid inclusions

样号	相态及比例	大小/μm	主要形态	初熔温度/℃	盐度/ % NaCl
1号	单一液相20%	2~25	椭圆、负晶形	—	2.56~8.27
	含水气液两相60%	8~40	长椭圆、长方形	-35.0~-37.7 (H ₂ O-NaCl-CaCl ₂ 体系)	1.39~11.11
		5~25	椭圆、多边形	-26.0~-32.0 (H ₂ O-NaCl-MgCl ₂ 体系)	6.58~10.24
	含CO ₂ 三相20%	6~50	椭圆、多边形	-60.0~-60.5 (NaCl- H ₂ O- CO ₂ 体系)	8.29~6.96
2号	单一液相L _{H₂O} 40%	2~20	椭圆、负晶形	—	0.35~19.55
	含水气液两相60%	5~25	椭圆、负晶形	-52.6~-55.7 (H ₂ O-NaCl-CaCl ₂ 体系)	21.5~24.71
				-32.0~-33.5 (H ₂ O-NaCl-MgCl ₂ 体系)	7.15~10.24
				-20.6~-20.8 (H ₂ O-NaCl体系)	1.71~6.58

体 60%、单相盐水溶液包裹体 20% 和含 CO_2 三相包裹体 20%，不存在固相包裹体。

包裹体大小范围为 $2\sim 50\ \mu\text{m}$ ，主要集中在 $10\sim 25\ \mu\text{m}$ 。包裹体形态多为米粒状、椭圆形、负晶形，其次为多边形、长方形、长条状、不规则形态。多数包裹体沿石英愈合显微裂隙呈串状或线条分布，部分呈自由状、小群分布。初熔温度属于 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 等四种体系。由此说明，部分 Ca、Mg、Na 等微量杂质元素赋存在石英颗粒包裹体中。

2.2.2 包裹体均一温度

矿样显微测温结果显示，包裹体大多数为 $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ 与 $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ ，少数为 $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{L}_{\text{CO}_2} + \text{V}_{\text{CO}_2}$ 。由图 3 可知，1 号样包裹体测温区间在 $120\sim 270^\circ\text{C}$ 之间，均一温度主要集中在 $180\sim 210^\circ\text{C}$ ，其中 $190\sim 200^\circ\text{C}$ 频数较大；2 号样包裹体测温区间在 $90\sim 140^\circ\text{C}$ ，均一温度主要集中在 $110\sim 140^\circ\text{C}$ ，其中 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 频数较大。由此可见，该石英矿成矿温度较低，小于 300°C ，为中低温

($150\sim 250^\circ\text{C}$) 热液型^[8]。

2.2.3 包裹体拉曼光谱分析

选取部分代表性矿样进行流体包裹体拉曼光谱测试，测试结果见图 4，其中两相包裹体中 $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ 拉曼特征峰值为 $3433\ \text{cm}^{-1}$ (图 4-1)、气相 $\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ 包裹体拉曼特征峰值为 $3341\ \text{cm}^{-1}$ (图 4-2)。单一液相包裹体中拉曼特征峰值为 $3426\ \text{cm}^{-1}$ (图 4-3)。含 CO_2 气相包裹体 V_{CO_2} 拉曼特征峰值为 $1282\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1386\ \text{cm}^{-1}$ (图 4-4)。

根据图 5 包裹体冰点温度分布结果，冰点温度值在 $-24\sim 0^\circ\text{C}$ 区间内，分布最高的冰点温度区间为 $-8\sim -4^\circ\text{C}$ ，其次为 $-4\sim -0^\circ\text{C}$ 、 $-24\sim -20^\circ\text{C}$ ，中间区间 $-20\sim -12^\circ\text{C}$ 分布很少，呈现出中间小两头大的分布趋势。频数最高的区间 $-8\sim -4^\circ\text{C}$ 对应的盐度为 $6.58\%\sim 11.11\%\ \text{NaCl}$ ， $-4\sim 0^\circ\text{C}$ 对应的盐度为 $0.35\%\sim 6.44\%\ \text{NaCl}$ 。由此可知，该石英矿中的盐度值较低，可能有两种不同盐度脉石英组成。石英中的气相包裹体多为 H_2O 、 CO_2 ，成分简单，盐度较低，因此包裹体通过高温爆裂后，矿石中的杂质元素会进一步降低，可作为制备高纯石英砂原料。

3 结 论

(1) 石英晶体透明，纯度较高。矿石中主要杂质元素主要为 Al、Ca、Fe 和部分碱金属元素，含有少量的云母类矿物。

(2) 石英中多数包裹体沿石英愈合显微裂隙呈串状或线条分布，部分呈自由状、小群分布。包裹体主要为单一液相盐水溶液包裹体、气液两相盐水溶液包裹体和含 CO_2 三相 ($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{L}_{\text{CO}_2} + \text{V}_{\text{CO}_2}$) 包裹体。包裹体大小范围为 $2\sim 50\ \mu\text{m}$ ，主要集中在 $10\sim 25\ \mu\text{m}$ ；形态多以米粒状、椭圆形、负晶形为主，其次为多边形、不规则形态。

(3) 包裹体均一温度在 $90\sim 270^\circ\text{C}$ 范围内，主要集中在 $180\sim 210^\circ\text{C}$ 、 $110\sim 140^\circ\text{C}$ 。包裹体冰点温度主要在 $-8\sim 0^\circ\text{C}$ 之间，对应盐度值 $0.35\%\sim 11.11\%\ \text{NaCl}$ ，盐度较低。该脉石英矿中气液两相包裹体主要成分为 H_2O 和 CO_2 ，经过高温等方式处理后可使部分包裹体爆裂，进一步降低杂质元素含量，从而用作高纯石英砂原料。

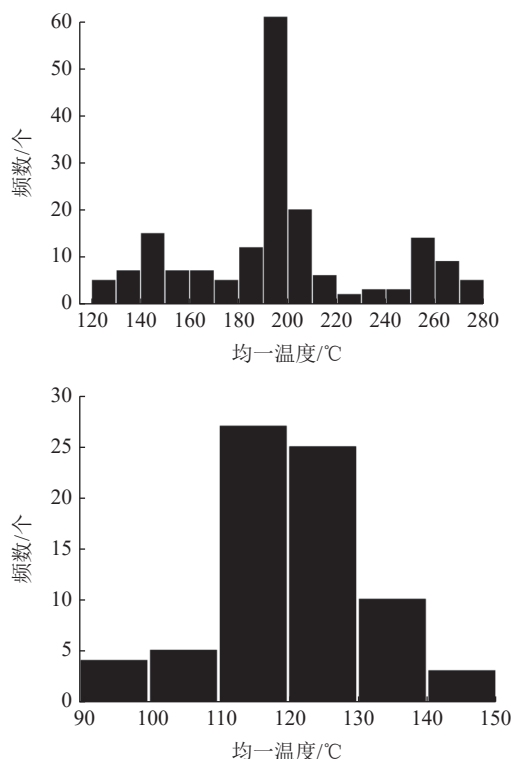


图 3 1 号样 (左) 与 2 号样 (右) 包裹体均一温度

Fig.3 Uniform temperature histograms of inclusions

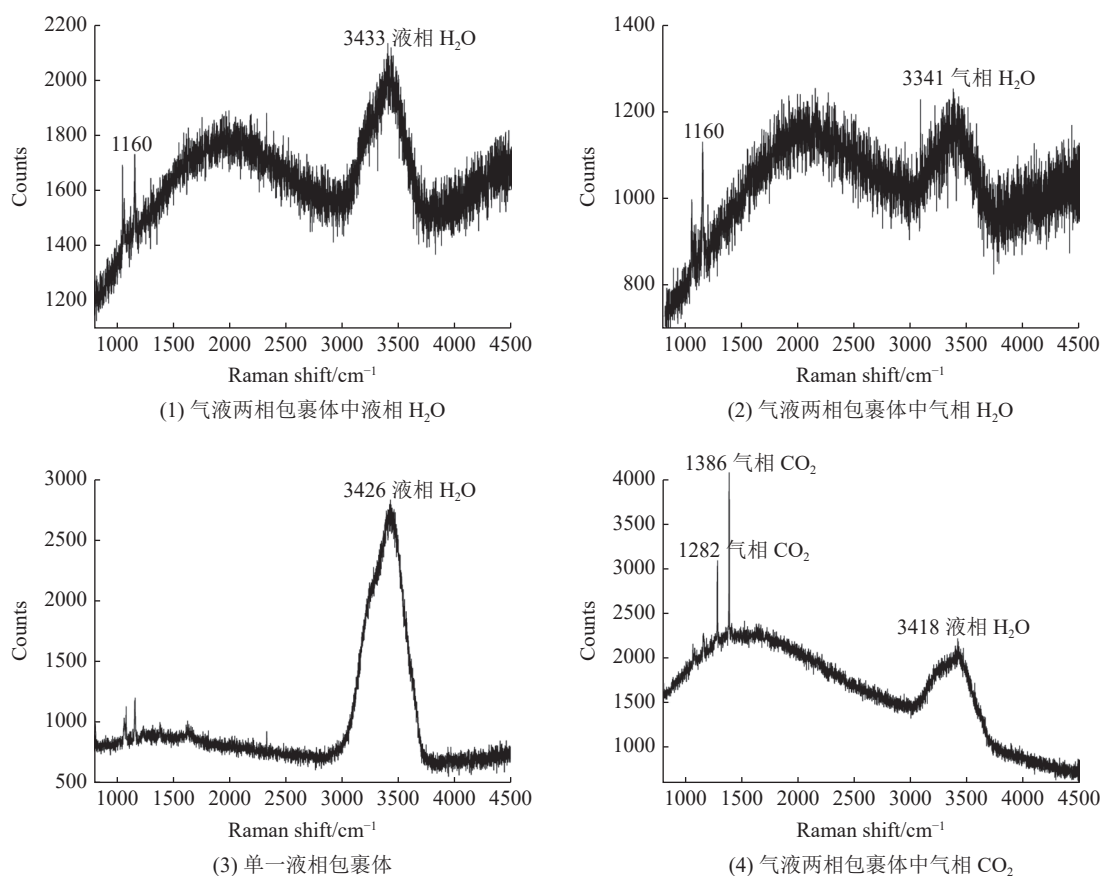


图4 包裹体拉曼光谱分析结果
Fig.4 Laser Raman spectroscopy of fluid inclusions

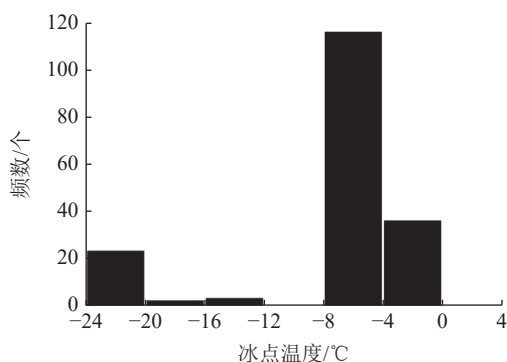


图5 流体包裹体冰点温度
Fig.5 Freezing point of fluid inclusions

参考文献：

- [1] Haus R, Prinz S, Priess C. Assessment of high purity quartz resources[J]. Quartz:Deposits, Mineralogy and Analytics, 2012:29-51.
- [2] 刘国晨. 某石英脉型金矿石选矿工艺开发试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(5):75-79.
- LIU G C. Experimental study on mineral processing development of a quartz vein type gold ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):75-79.

- [3] 潘兆鲁. 结晶学及矿物学(下册)[M]. 北京: 地质出版社, 1994.
- PAN Z L. Crystallography and mineralogy (Volume 2) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994.
- [4] 余新文, 喻福涛, 杨晓军, 等. 四川某地石英长石矿高效利用选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):87-91.
- YU X W, YU F T, YANG X J, et al. Experimental study on the efficient utilization of quartz-feldspar ore in Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):87-91.
- [5] Roedder E, 卢焕章. 流体包裹体 [M]. 中南工业大学出版社, 1985.
- Roedder E, LU H Z. Fluid inclusions [M]. Central South University of Technology Press, 1985.
- [6] (苏) 波塔平科. 石英岩、脉石英和砂岩 (中央地质编译社译)[M]. 北京: 地质出版社, 1954.
- Potapinco. Quartzite, vein quartz and sandstone (translated by the Central Geological Compilation and Translation Agency) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1954.
- [7] 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 Y H, GU Z A. Characteristics of fluid inclusions in quartz glass raw material ore[J]. *Acta Minera Sinica*, 2002, 22(2):143-146.

[8] 刘泽伟, 邹玄, 赵阳, 等. 某石英砂矿制取高纯石英工艺的

研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):111-115.

LIU Z W, ZOU X, ZHAO Y, et al. Study on the process of producing high-purity quartz from a quartz sand mine[J]. *Multi-purpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):111-115.

Research on Fluid Inclusions in Vein Quartz as Higher Purity Quartz Sand

Zhang Li, Hu Xiuquan, Peng Xinghua, You Dahai, Li Guodong, Zhang Jin

(Hubei Institute of Metallurgical Geology (Central South Institute of Metallurgical Geology), Hubei

Engineering Technology Research Center for Mineral Materials and Application, Yichang, Hubei, China)

Abstract: As an important new non-metallic electronic material, higher-purity quartz sand has high requirements on impurity elements in inclusions of raw materials. Besides that, the presence of inclusions has an important impact on its purity and performance. Based on this, the fluid inclusions in the vein quartz abroad have been studied in detail by using optical microscope, X-ray diffraction, plasma atomic emission spectroscopy, micro temperature measurement and laser Raman spectroscopy. The results show that the content of SiO_2 in the ore is beyond 99.9%, and the impurity elements are mainly Al, alkali metal elements and Fe. The inclusions in the quartz are single-phase saline solution inclusions, two-phase saline solution inclusions and containing CO_2 three-phase inclusions. There is no solid inclusions in the ore. The uniform temperatures of the two samples inclusions are $120\sim 270^\circ\text{C}$ and $90\sim 140^\circ\text{C}$. As a result, the deposit of the ore is medium-low temperature hydrothermal metamorphic quartzite. The raw ore can be used as the raw material of higher purity quartz sand after inclusion elimination and impurity reduction.

Keywords: Vein quartz; Fluid inclusions; Uniform temperature; High-purity quartz

(上接第 162 页)

Upgrading of Steam Coal Slime Using High Intensity Conditioning Flotation

Liu Xu¹, Han Hua¹, Shen Shiyu¹, Li Zhihong¹, Wang Huaifa^{1,2}

(1.Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China;

2.State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing, China)

Abstract: As a pretreatment technology of coal slime flotation, High Intensity Conditioning has a positive effect on the strengthening of flotation process. In this study, a series of slurry mixing and flotation tests were carried out on coal samples from Hulusu Coal Mine in Tuke Town, Udeng Banner, Ordos City, Inner Mongolia Autonomous Region to study the effect of high shear slurry mixing pretreatment on coal flotation. The results show that the recovery rate of high shear slurry flotation was 3.79% higher than that of conventional flotation combustible mixture under FDJ and Q1. In the case of similar combustible recovery, the amount of collector can be saved by 37.5%. The test results of flotation kinetics tests show that after high-shear slurry conditioning pretreatment, the combustible recovery rate increased by 20.02% and 25.99% respectively in the first two 20 s. The flotation process was completed at 90 s. The flotation velocity constant increased by nearly 50%. Under the combination of EKOF and Secoctanol, the strong shear force and eddy current effect will make the foaming agent composition in the composite agent play a role in the mixing stage. The bubbles carry coal particles to float, and carry drugs those are not dispersed in time, which causes waste of drugs and worsens the flotation effect.

Keywords: Coal slime; Flotation; High shear conditioning; Flotation kinetics