

## 鄂西地区某脉石英中流体包裹体特征分析

张立，胡修权，张晋，尤大海，李国栋，张朝宏

(湖北冶金地质研究所(中南冶金地质研究所)，矿产资源综合利用宜昌市重点实验室，  
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：**这是一篇工艺矿物学领域的文章。高纯石英砂作为高档石英制品的主要原料，对杂质元素含量要求严格，其中包裹体赋存状态对其纯度及性能有重要影响。据此，对鄂西某脉石英矿中包裹体采用X射线衍射、等离子体原子发射光谱、光学显微镜、显微测温和激光拉曼光谱等多项分析方法，进行了详细的研究。结果表明：矿石中  $\text{SiO}_2$  含量  $>99.9\%$ ，杂质元素主要为 Al 和部分碱金属元素；矿石中包裹体为单相盐水溶液包裹体、气液两相包裹体和含  $\text{CO}_2$  三相包裹体，无固相包裹体。包裹体大小主要集中在  $5\sim25 \mu\text{m}$ ，均一温度为  $160\sim270^\circ\text{C}$ ，盐度小于  $10.00\% \text{ NaCl}$ ，成矿流体属中低温、低盐度流体。根据包裹体特征分析结果，经过深加工提纯后，矿石可用作高纯石英砂原料。

**关键词：**工艺矿物学；脉石英；流体包裹体；均一温度；盐度；成矿流体；高纯石英砂

doi:[10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.034](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.034)

中图分类号：TD97 文献标志码：A 文章编号：1000-6532(2023)03-0205-06

高纯石英作为高新技术与战略新兴产业的关键材料，被广泛的应用于超大规模集成电路、光导纤维、激光、军事和航天工业，是指  $\text{SiO}_2$  纯度大于 99.9% 的石英系列产品的总称<sup>[1-3]</sup>。产品等级按  $\text{SiO}_2$  纯度分为低端 ( $\text{SiO}_2 \geq 99.9\%$ , 3N)、中端 ( $\text{SiO}_2 \geq 99.99\%$ , 4N) 和高端 ( $\text{SiO}_2 \geq 99.998\%$ , 4N8) 三类<sup>[4]</sup>。随着天然水晶资源的日益枯竭，脉石英已替代水晶成为制备高纯石英砂及其制品的主要原料之一。

天然石英中普遍含有流体包裹体，而流体包裹体是在成岩成矿过程中被封存于主矿物中的那一部分物质<sup>[2]</sup>。流体包裹体的赋存状态、分布特征会严重影响石英纯度，也是评价原料能否用于制备高纯石英砂的先天性条件。脉石英中的非结构性微量元素主要存在于流体包裹体中<sup>[5]</sup>。包裹体多以单一液相、单一气相和气液两相等三种形式存在于石英晶体内部和裂隙中，一般呈椭圆形、狭长型和不规则状。流体包裹体中的气体、水和盐类共同作用对石英玻璃的相关性能如软化温度、高温粘度、扩散系数、机械强度、分相和析晶性能等均会产生较大影响<sup>[6]</sup>。因此，对石英中杂质赋存状态与包裹体分布特征研究显得十分重要。

矿区大地构造位置属于华南板块南秦岭大别

造山带武当—随州陆内裂谷。区内构造褶皱发育，构造轮廓复杂，还有少量断裂构造、层间滑脱构造存在。矿石品质较高，隐晶构造、脉状构造，半透明至透明，主要由花岗岩岩浆分异后形成的富硅热液沿构造活动面充填形成。目前，矿石主要用作普通玻璃、超白玻璃硅质原料。本文主要采用等离子发射光谱、显微测温和拉曼光谱分析等测试方法对鄂西地区某脉石英中的包裹体类型、大小、分布形态等特征进行了分析，为该矿石用作高纯石英砂原料及深加工提供了一定的科学依据。

## 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（AxiolamMRC5）；偏光显微镜（OLYMPUS-BX51）；激光拉曼光谱分析仪（Renishaw inVia）；显微冷热台（THMSG600 地质型）。

### 1.2 拉曼光谱技术

拉曼光谱是一种散射光谱。拉曼光谱分析法是基于印度科学家 C.V. 拉曼所发现的拉曼散射效

收稿日期：2021-04-21

基金项目：2021 年湖北省重点研发计划项目（2021BAA207）

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。

应, 对与入射光频率不同的散射光谱进行分析得到分子振动、转动方面的信息, 并用于分子结构研究的一种分析方法。在拉曼散射中, 拉曼位移仅取决于分子本身的固有振动和转动能级结构, 因此不同物质具有不同的拉曼位移<sup>[7-8]</sup>。表 1 为流体包裹体中常见物质的拉曼位移 ( $\Delta\nu$ )<sup>[9]</sup>。

表 1 流体包裹体中常见物质的拉曼位移

Table 1 Raman shift of the common materials inside the fluid inclusion

官能团种类	$\Delta\nu$	官能团种类	$\Delta\nu$
$\text{SO}_4^{2-}$	983	$\text{H}_2\text{S}$	2611
$\text{SO}_2$	1151	$\text{CH}_4$	2917
$^{12}\text{CO}_2-\nu_1$	1285	$\text{H}_2\text{O}$ (液)	3219
$^{12}\text{CO}_2-2\nu_2$	1388	$\text{NH}_3$	3336
CO	2143	$\text{H}_2\text{O}$ (气)	3657
$\text{N}_2$	2331	$\text{H}_2$	4156

## 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

矿石外观呈白色, 部分黄色粘土附着在矿石表面与颗粒凹陷部位。石英晶体粗大剔透, 新鲜断口呈油脂及玻璃光泽, 含有少量不透明矿物。石英中杂质元素分析结果见表 2, 通过分析结果可知, 矿石中的杂质元素总含量小于 100 g/t, 杂质元素主要为 Al 43.50 g/t、Na19.12 g/t。该矿石用作高纯石英砂原料的关键在于进一步降低 Al 与 Na 等碱金属元素杂质含量。

表 2 矿石杂质主要元素分析结果/(g·t<sup>-1</sup>)

Table 2 Composition of the sample

Al	Na	Ca	Ti	K	Mg	Fe	Li	B	合计
43.50	19.12	18.51	5.72	4.24	1.28	0.64	0.38	0.26	93.65

#### 2.1.2 矿物组成

矿样 XRD 见图 1, 原矿衍射图谱中只有石英峰, 与石英标准卡片 PDF#46-1045 一致, 矿石组成矿物主要为石英。

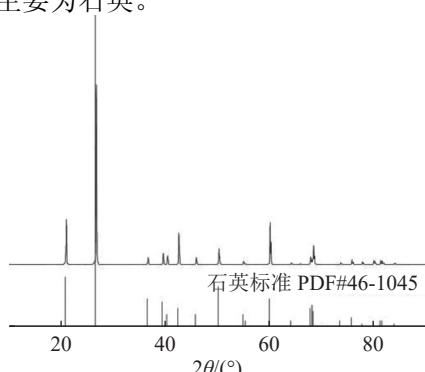


图 1 原矿 XRD

Fig.1 XRD patterns of samples

由图 2 镜下观察结果可知, 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 等可能存在石英颗粒包裹体中, 极少量 Fe 可能存在于石英颗粒表面少量粘土中<sup>[10]</sup>。

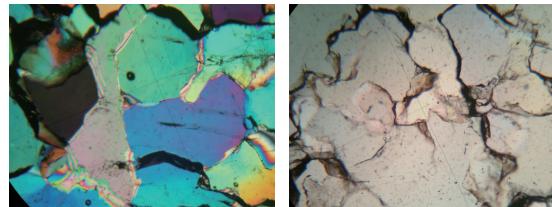


图 2 原矿偏光显微照片

Fig.2 Micrographs of samples

### 2.2 流体包裹体分析

#### 2.2.1 包裹体岩相学分析

##### (1) 单相盐水溶液包裹体

纯液相包裹体 ( $L_{\text{H}_2\text{O}}$ ) 多为无色透明, 包裹体大小为 2~12  $\mu\text{m}$ 。形态多为椭圆形、多边形和少量不规则状, 多数包裹体沿石英愈合显微裂隙呈串状或面状分布, 占包裹体总数量的 20% 左右。冰点温度 (Tm) 为 -14.5~ -16.0  $^{\circ}\text{C}$ , 盐度 (S) 为 18.36%~19.63% NaCl。

##### (2) 两相盐水溶液包裹体

两相 ( $L_{\text{H}_2\text{O}}+V_{\text{H}_2\text{O}}$ ) 包裹体中  $V_{\text{H}_2\text{O}}/(L_{\text{H}_2\text{O}}+V_{\text{H}_2\text{O}}) < 20\%$ , 气相多为圆球形气泡, 与液相边界为粗黑色圆圈, 包裹体大小为 5~25  $\mu\text{m}$ 。形态以椭圆形、负晶形和多边形为主, 呈群状或小群状分布或与其它类型包裹体伴生, 占包裹体总数量的 35% 左右。初熔温度 (Teu) 为 -52.0~ -55  $^{\circ}\text{C}$ , 属于  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  体系。

##### (3) 含 $\text{CO}_2$ 气液两相包裹体

该类型包裹体 ( $L_{\text{CO}_2}+V_{\text{CO}_2}$ ) 大小为 5~14  $\mu\text{m}$ , 形态呈椭圆形、多边形和半自形的负晶形, 呈自由状、小群状分布, 占包裹体总量的 5% 左右。

##### (4) 含 $\text{CO}_2$ 三相包裹体

含  $\text{CO}_2$  ( $L_{\text{H}_2\text{O}}+L_{\text{CO}_2}+V_{\text{CO}_2}$ ) 三相包裹体中  $L_{\text{CO}_2}+V_{\text{CO}_2}/(L_{\text{H}_2\text{O}}+L_{\text{CO}_2}+V_{\text{CO}_2}) < 40\%$ , 大小 6~25  $\mu\text{m}$ , 形态呈椭圆形、长方形和多边形, 呈群状或小群状分布或与其他类型包裹体伴生, 占包裹体总量的 40% 左右。初熔温度 (Teu) 为 -57.0~ -57.5  $^{\circ}\text{C}$ , 属于  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  体系。

不同类型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。目前, 石英中包裹体的定量评价缺乏相关的

标准，石英中包裹体含量一般是岩矿测试技术人员通过镜下多次观察，采用面积法得出包裹体的平均含量。由包裹体镜下观察图片（图3）及含量分析结果可知：该石英中包裹体含量约为15%~20%。石英中包裹体主要为富液相包裹体，不存在固相包裹体。初熔温度属于 $H_2O-NaCl-CaCl_2$ 体系和 $NaCl-H_2O-CO_2$ 体系。结合表2杂质分析结果，说明部分Ca、Na等杂质元素可能赋存于石英颗粒包裹体中。

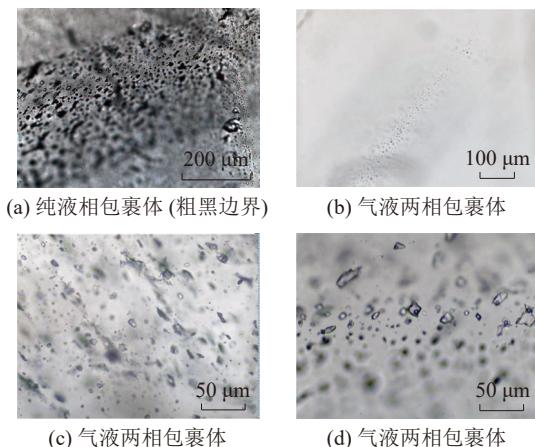


图3 包裹体镜下照片

Fig.3 Micrographs of inclusions in two samples

#### 2.2.2 包裹体冰点温度、盐度与均一温度

矿样显微测温结果显示，包裹体主要为 $L_{H_2O}+L_{CO_2}+V_{CO_2}$ 、 $L_{H_2O}+V_{H_2O}$ 与 $L_{H_2O}$ 。根据图4包裹体冰点温度与盐度分布结果可知：冰点温度值在-17~8℃区间内，分布最高的冰点温度区间为6~8℃，其次为-16~-14℃、中间区间-8~-4℃分布较少，呈现出中间小两头大的分布趋势。由图4和图5均一温度直方图可知：测温区间为160~330℃，频数最高的区间160~200℃，对应的盐度为5.76%~20.03% NaCl；其次为250~300℃，对应的盐度为4.87%~8.29% NaCl；300~330℃对应的盐度为5.77%~6.64% NaCl。

据图6均一温度与盐度散点图可发现：该石英矿成矿温度主要集中在160~270℃，盐度随温度变化不明显，盐度大多数<10.00% NaCl，少数高盐度位于18%~20% NaCl。由此可知，该成矿流体属中低温、低盐度流体，代表成矿流体由早期的 $CO_2-H_2O-NaCl$ 体系向后期的 $H_2O-NaCl-CaCl_2$ 体系演化。矿床可能有两种不同盐度脉石英组成，属中低温、低盐度热液型<sup>[11]</sup>。

#### 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7，其中两相包裹体中

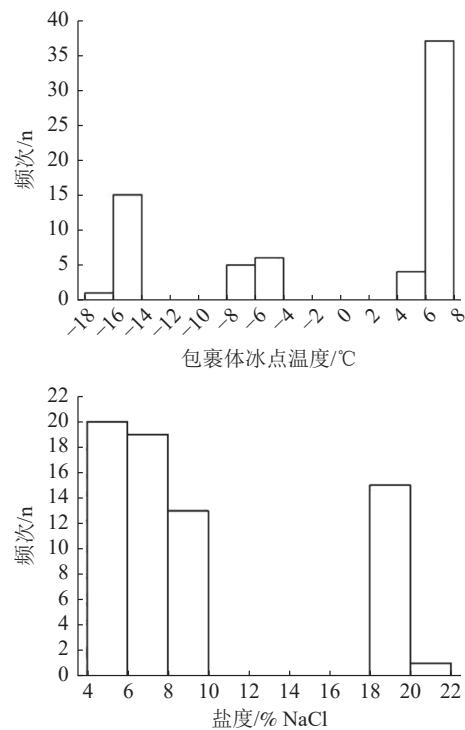


图4 流体包裹体冰点温度（左）与盐度（右）

Fig.4 Freezing point and salinity histograms of fluid inclusions

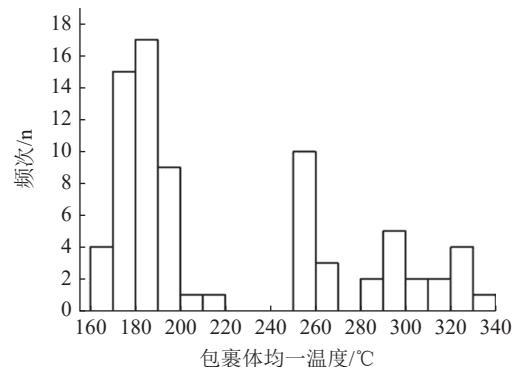


图5 流体包裹体均一温度

Fig.5 Uniform temperature of fluid inclusions

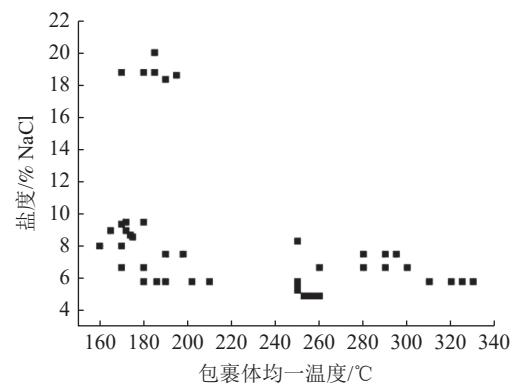


图6 流体包裹体均一温度-盐度散点

Fig.6 Homogeneous temperature and salinity scatter of fluid inclusions

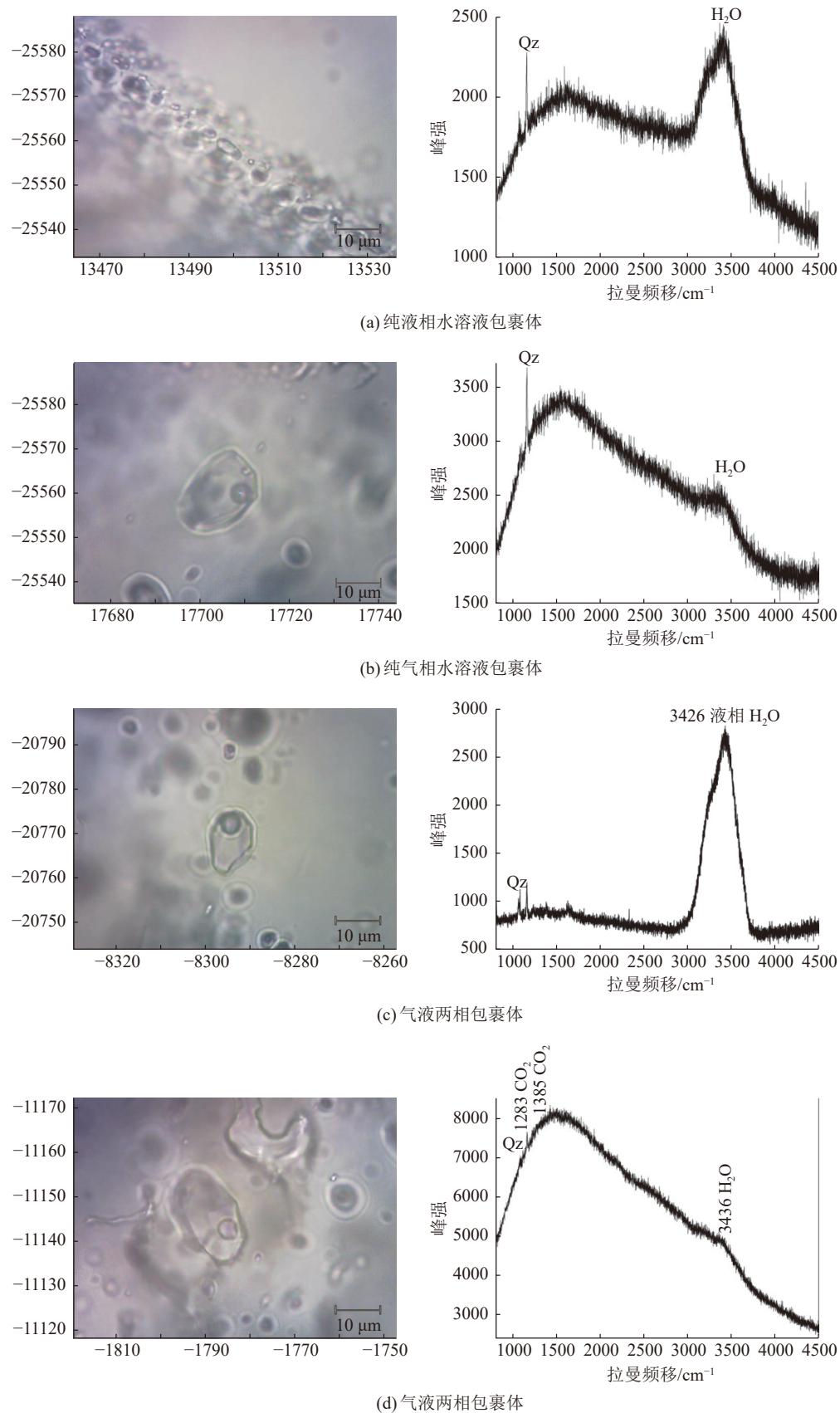


图 7 包裹体拉曼光谱分析结果  
Fig.7 Laser Raman spectroscopy of inclusions

$L_{H_2O}$  拉曼特征峰值为  $3433\text{ cm}^{-1}$  (图 7(a))、气相  $V_{H_2O}$  包裹体拉曼特征峰值为  $3341\text{ cm}^{-1}$  (图 7(b))。单一液相包裹体中拉曼特征峰值为  $3426\text{ cm}^{-1}$  (图 7(c))。含  $CO_2$  气相包裹体  $V_{CO_2}$  拉曼特征峰值为  $1283\text{ cm}^{-1}$  和  $1385\text{ cm}^{-1}$  (图 7(d))。

通过矿石包裹体特征分析可知，石英中的流体包裹体类型简单，包裹体中成分多为  $H_2O$ 、 $CO_2$  等易挥发组分，成分简单，盐度较低。夹杂在石英颗粒裂隙中的包裹体可通过高温水淬和磨矿擦洗等过程后，予以剔除，矿石中的碱金属杂质元素会进一步降低。

### 3 结 论

(1) 石英晶体较透明，纯度较高。晶体发育较多显微裂纹，相互穿插，可能有重结晶现象。矿石中主要杂质元素 Al 等可能来源于少量白云母，Ca、Na 等可能存在与石英颗粒包裹体中，Fe 可能存在于石英颗粒表面少量粘土中。

(2) 石英中多数包裹体沿石英愈合显微裂隙呈自由状、小群状分布。包裹体类型较多，富液相包裹体占多数，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 ( $L_{H_2O} + L_{CO_2} + V_{CO_2}$ ) 包裹体。包裹体大小小于  $25\mu\text{m}$ ，主要集中在  $5\sim25\mu\text{m}$ ；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  $160\sim270\text{ }^\circ\text{C}$  范围内，主要集中在  $160\sim200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $250\sim300\text{ }^\circ\text{C}$ 。包裹体冰点温度主要在  $6\sim8\text{ }^\circ\text{C}$  之间，盐度大多数  $<10.00\%$   $\text{NaCl}$ ，该成矿流体属中低温、低盐度流体。两相水溶液包裹体属于  $H_2O$ - $\text{NaCl}$ - $\text{CaCl}_2$  体系，含  $CO_2$  三相包裹体属于  $CO_2$ - $H_2O$ - $\text{NaCl}$  体系。气液两相和含  $CO_2$  三相包裹体中主要成分为  $H_2O$  和  $CO_2$ 。该矿石中包裹体类型简单，组分易挥发，通过高温煅烧、酸浸除杂等深加工提纯后可用作高端石英制品原料。

### 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] 赵动. 去除微小气液包裹体制备高纯石英砂的研究 [D]. 广州: 华南理工大学.
- ZHAO D. Study on the preparation of high-purity quartz sand by removing micro gas-liquid inclusions [D]. Guangzhou: South China University of Technology.
- [3] 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]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):111-115.
- [4] 汪灵, 李彩侠, 王艳, 等. 我国高纯石英加工技术现状与发展建议 [J]. 矿物岩石, 2011, 31(4):110-114.
- WANG L, LI C X, WANG Y, et al. Current status and development suggestions of high-purity quartz processing technology in China[J]. Mineral Rocks, 2011, 31(4):110-114.
- [5] 魏玉燕. 脉石英显微结构与包裹体特征及其与高纯石英加工提纯的关系 [D]. 成都: 成都理工大学, 2015: 4-6.
- WEI Y Y. Microstructure and inclusions characteristics of vein quartz and their relationship with the processing and purification of high-purity quartz [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015: 4-6.
- [6] Kreisberg V A, Rakcheev V P, Spivakova N Y. Peculiarities of diffusive transport of water and other gases in glassy and crystalline silicas[J]. Fundamentals of Glass Science and Technology, 1997: 93-100.
- [7] 方魏, 王梅, 王兴旺, 等. 雷尼绍拉曼光谱仪的基本原理和仪器改进 [J]. 科技资讯, 2016, 14(9):66-68.
- FANG W, WANG M, WANG X W, et al. Basic principles and instrument improvements of Renishaw Raman spectrometer[J]. Science and Technology Information, 2016, 14(9):66-68.
- [8] 陈勇, ERNST A J Burke. 流体包裹体激光拉曼光谱分析原理、方法、存在的问题及未来研究方向 [J]. 地质论评, 2009(6):851-861.
- CHEN Y, ERNST A J Burke. Principles, methods, problems and future research directions of laser Raman spectroscopy of fluid inclusions[J]. Geological Review, 2009(6):851-861.
- [9] 卢焕章. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- LU H Z. Fluid inclusions [M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [10] 殷德强, 汪灵, 孔芹, 等. 四川沐川黄丹石英砂岩工艺矿物学研究 [J]. 矿物岩石, 2010, 30(1):1-5.
- YIN D Q, WANG L, KONG Q, et al. Process mineralogy of Huangdan quartz sandstone in Mucheon, Sichuan[J]. Mineral Rocks, 2010, 30(1):1-5.
- [11] 贺贤举, 管俊芳, 张冲, 等. TFT-LCD 玻璃基板用脉石英工艺矿物学研究 [J]. 矿产综合利用, 2019(2):79-82.
- HE X J, GUAN J F, ZHANG C, et al. Study on mineralogy of vein quartz for TFT - LCD glass substrate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):79-82.

## Characteristic Analysis on Fluid Inclusions of Vein Quartz in Western Hubei Province

Zhang Li, Hu Xiuquan, Zhang Jin, You Dahai, Li Guodong, Zhang Chaohong

(Hubei Institute of Metallurgical Geology(Central South Institute of Metallurgical Geology), Yichang Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Mineral Materials and Applied Engineering Technology Research Center of Hubei Province, YiChang, Hubei, China)

**Abstract:** This is an article in the field of process mineralogy. As the raw material of high-grade quartz products, higher-purity quartz sand has strict requirements on impurity elements. 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 of western Hubei Province have been studied in detail by using X-ray diffraction, plasma atomic emission spectroscopy, optical microscope, micro temperature measurement and laser Raman spectroscopy. The results show that the content of  $\text{SiO}_2$  in the ore is beyond 99.9%, and the impurity elements are mainly Al and alkali metal elements. The inclusions in the quartz are single-phase saline solution inclusions, two-phase inclusions and containing  $\text{CO}_2$  three-phase inclusions. There is no solid inclusions in the ore. The size of inclusions is mainly concentrated in  $5\sim 25\ \mu\text{m}$ . The uniform temperature is  $160\sim 270\ ^\circ\text{C}$  and the salinity is less than 10.00% NaCl. As a result, the ore-forming fluid belongs to medium-low temperature and low salinity fluid. According to the analysis results of the inclusion characteristics, the ore can be used as a raw material for high-purity quartz sand after deep processing and purification.

**Keywords:** Process mineralogy; Vein quartz; Fluid inclusions; Uniform temperature; Salinity; Ore-forming fluid; High-purity quartz

(上接第 204 页)

## Speciation Analysis and Risk Assessment of Heavy Metals in the Soil of a Lead-Zinc Mining Area

Zhang Yongkang<sup>1,2</sup>, Feng Naiqi<sup>1,2</sup>, Liu Yan<sup>1,2</sup>, Xu Zhiqiang<sup>3</sup>, Zhang Yao<sup>1,2</sup>, Wang Qing<sup>1,2</sup>

(1.Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluationand Utilization, MNR, Zhengzhou, Henan, China; 2.Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi'an, Shaanxi, China; 3.Geological Survey of Jiangxi

Province, Nanchang, Jiangxi, China)

**Abstract:** This is a paper in the field of mining environmental engineering. Heavy metal pollution in soil has a long-time impact, with high biological toxicity and serious threat on human health. In order to study the present situation of soil heavy metal pollution in a lead-zinc mining area and assess its risk, a lead-zinc mining area was taken in Jiangxi as the study object, and the speciation contents of heavy metal elements (Cu, Pb, Zn, Cd) in the soil samples of a lead-zinc mining area were analyzed by themodified BCR successive extraction, and the correlation of heavy metal elements was studied. The environmental risk of heavy metal elements was evaluated by the method of risk assessment coding (RAC) and ratio of secondary phase and primary phase(RSP). The results showed that: The Cu, Zn, Cd and Pb elements in the soil of the lead-zinc mining area exceeded the standard, and the Cu, Zn and Pb elements were mainly in residual state. Compared with Cu, Zn and Pb, Cd element had a higher content of acid extractable state, and its bioavailability was strong, so the pollution of Cd element was serious. The residual-state contents of Cu, Zn and Pb in the soil samples of the mining area were significantly positively correlated with the total contents, while the residual-state contents of Cd were not significantly correlated with the total contents. The contents of Cu, Zn, Cd and Pb in the acid extractable state were significantly positively correlated, but the contents of acid extractable state was negatively correlated with pH value. The conclusion of risk assessment coding method and ratio method of secondary phase and primary phase was relatively consistent, which showed that the pollution of Cd element was serious with a high environmental risk, while that of Cu, Pb, Zn elements was relatively light with a low environmental risk. This paper is expected to provide reference for the prevention and control of soil heavy metal pollution in the lead-zinc mining area.

**Keywords:** Mining environmental engineering; Heavy metal pollution; Speciation of heavy metal; Bioavailability; Correlation; Risk assessment