高纯石英原料特征和矿床成因研究现状综述

王云月[1)],邓宇峰[1)],詹建华[2)],袁峰[1)],杨治[3)],李光惠[2)],郝文俊[2)]

1)合肥工业大学 资源与环境工程学院,合肥,230009;

2)中国建筑材料工业地质勘查中心安徽总队,合肥,230031;

3)江西省地质矿产勘查开发局九一六大队,江西九江,332100

www.geojournals.cn/georev

内容提要:高纯石英具有重要的战略地位,是高新技术产业的基础原材料。本文对高纯石英原料的特征和矿床成因研究方法进行了系统的归纳。通过观察石英岩相学特征,分析矿物包裹体及流体包裹体的数量、大小、化学成分、存在形式和分布状态,以及 SiO_2 和微量杂质元素的含量和赋存状态,可以研究高纯石英原料的矿物学特征;通过 Ar-Ar 同位素定年可以计算高纯石英原料矿床的成矿年龄;通过 H—O 同位素测试,Ti、Al、Ge、Li 等微量元素含量分析,可以研究高纯石英原料矿床的成矿物质来源;通过分析流体包裹体的均一温度、盐度、化学组成等特征以及 SEM-CL 微结构观察,可以研究高纯石英原料矿床的成矿作用过程。在此基础上,本论文对我国高纯石英行业的发展提出相关的建议。

关键词:高纯石英;矿物学特征;矿床成因;测试方法

高纯石英是高档石英制品的原料,是硅产业高端产品的物质基础。其具有耐腐蚀、耐高温、高度绝缘性、低热膨胀性和透光性等优异的物理化学性质(汪灵等,2014),在国家高新技术产业、经济安全和国防安全领域都具有重要作用(Konstantinos et al.,2015)。随着国家战略性新兴产业的发展,高纯石英市场需求量越来越大,有广阔的市场应用前景。

目前全球能够真正生产高纯石英的企业寥寥无几(Platias et al.,2013)。美国、挪威、日本、俄罗斯、英国、德国等国家制备出了 5N 级别的高纯石英产品,但因高纯石英领域关系到国家的长远发展,各国政府一直将其列入高技术领域,制备技术和出口也受到严格保护和限制。我国高纯石英原料为短缺矿产,主要依赖进口(汪灵,2019)。虽然国内对于高纯石英的研究起步较晚,但也取得了较大的进展,目前已制备出 5N 的高纯石英,并且在高纯石英质量的影响因素等方面取得了高水平的研究成果,为国内高纯石英行业的发展作出了大量的贡献(殷德强等,2010;汪灵等,2011,2012,2013;魏玉燕,2015;田青越,2017;汪灵,2019)。另外,国内很多学者已经在高纯石英加工技术方面做了大量的研究工作,研究出了去除微量杂质元素的相关方法(张凌燕等,1996;丁亚卓,2010;雷绍民等,2014;汪灵等,2014;张大虎,2016;侯清麟等,2017;张研研等,2018;马文会等,2020)。

但目前对高纯石英原料的矿物学特征和矿床成因的研究还有待深入,其矿物学特征影响提纯质量,矿床成因研究影响行业内的找矿勘探。高纯石英原料有着多种成因类型,对高纯石英原料矿床进行成因研究,结合原位微区化学成分分析、SEM-CL 微结构分析等技术,能够证明石英中微量元素和结构缺陷的类型以及丰度特征,了解成矿流体类型及成矿背景,重建矿床形成过程。本文对前人所做的高纯石英原料的矿物学特征以及矿床成因研究方法进行了总结,并提出待解决的问题以及对未来发展方向的展望。

1 高纯石英及其原料矿床成因类型

高纯石英是指 SiO_2 含量大于 99.9%,Fe_2O_3 含量小于 10×10^{-6}、Al_2O_3 含量小于 25×10^{-6} 的石英产

注:本文为第二次青藏高原综合科学考察资助项目(编号:2019QZKK0708)、国家自然科学基金资助项目(编号:U1803113)和中国地质调查局项目(编号:DD20160058-06)的成果。

收稿日期:2021-03-06;改回日期:2021-08-04;网络首发:2021-08-20;责任编辑:赵雪、章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2021.08.033

作者简介:王云月,女,1996年生,硕士研究生,主要从事矿物学、岩石学、矿床学研究;Email:17854116499@163.com。通讯作者:邓宇峰,男,1983年生,副教授,主要从事岩石学与矿床地球化学研究;Email:dyfeng_214@ sina.com。

品(Müller et al.,2012;Konstantinos et al.,2015)。汪灵(2019)依据石英 SiO_2 纯度及杂质元素含量将高纯石英划分为 3 个等级,如表 1 所示。钟乐乐(2015)综合国内学者的研究成果及国内高纯石英企业产品标准,将 SiO_2 质量分数为 99.9%~99.999%,Fe_2O_3 小于 10×10^{-6} 的石英产品称为高纯石英,SiO_2 质量分数为 99.9991%以上的石英产品为质量更高等级的高纯石英产品。

当前国内外对于高纯石英原料矿床研究较多的主要为伟晶岩型、岩浆热液型及变质热液型 3 种成因类型(张佩聪等,2012;Snook, 2014;Götze et al., 2017;詹建华等,2020)。

2 高纯石英原料特征研究方法

高纯石英原料的质量优劣与其杂质元素含量高低不是简单的对应关系,而与原料的矿物学、岩石学特征所决定的杂质可选性有关,如美国 Spruce Pine 伟晶岩中杂质元素含量相当高,但却是 IOTA 高端产品的原料(汪灵等,2014),因此需要从手标本及显微特征、流体包裹体特征及杂质元素的含量和赋存状态 3 个方面对高纯石英原料进行更全面的矿物学特征研究,以了解高纯石英原料质量的影响因素。

2.1 手标本及显微特征

2.1.1 手标本观察特征分析

不同质量的高纯石英原料岩石形貌特征存在明显的差异,在区别其能否成为高纯石英原料时,手标本观察是基础,是矿物学研究的重要方面之一。矿物的嵌布粒度大小直接影响石英的单体解离难度,对于普通高纯石英原料($\omega(SiO_2)$<99.9%)来说,除石英外的其他脉石矿物(如白云母、铁质矿物等)间的嵌布粒度特征的影响较为显著,脉石矿物嵌布粒度越微细均匀,则石英单体越难解离,选矿提纯加工的难度也越大(吴逍等,2015)。

研究表明,优质高纯石英原料多为乳白色块状,矿物组成单一,除石英外几乎不见其他脉石矿物,光泽度高,晶粒完整且结晶度较好,表面干净,几乎没有可以充填杂质的大的构造裂隙。而普通质量的石英原料颜色较灰暗,偶见少量其它脉石矿物分布,光泽度低,结晶度较差,裂隙较为发育且复杂(魏玉燕,2015;吴逍,2016;从金瑶,2019)。

2.1.2 偏光显微镜观察特征分析

将高纯石英原料磨制成标准光学薄片,用透射偏光显微镜对其进行岩相学观察,可以研究其光性特征、裂隙程度、组构特征等。研究表明,优质高纯石英原料多为对称消光或者轻微的不均匀消光;晶体结晶颗粒一般较大,表面光滑平整,质地纯净,几乎全由石英组成,含量一般高达 99%以上;构造裂隙少,或有少量黑褐色杂质矿物分布其间。而普通质量的石英原料大多数颗粒为明显的不均匀消光,包括波状消光、带状消光、光性亚颗粒等现象(魏玉燕,2015);颗粒大小不均,边界不平整;裂隙发育较多且较复杂,呈平行或交叉状,裂隙中多有后期石英分布,有时可见细小的他形粒状结构石英颗粒呈条带状贯穿于较大的石英颗粒中,且杂质矿物偏多。在地质应力的作用下,由于裂隙带来的杂质容易进入到石英晶格中,石英容易发生位错、重结晶作用,这会大大增加提纯高纯石英难度(吴逍,2016)。

2.2 矿物包裹体和流体包裹体特征

高纯石英原料的质量及加工难度受矿物包裹体及流体包裹体的影响,因此需进一步对原料中包裹体的数量、大小、分布状态、成分组成、形态形貌等特征进行研究。天然石英中矿物包裹体最普遍的有白云母、绿帘石、透闪石、长石、金红石、阳起石,其次是赤铁矿、方解石等(王玉芬等,2007)。流体包裹体直径一般为微米级,体积较小,在形成过程中所捕获的流体属过饱和溶液,当温度降低时会从溶液中结晶形成包括石盐、钾盐以及一些硅酸盐矿物的子矿物,因此含有 Na、K、Ca 等(汪灵等,2011),Na、K、Ca 和 Cl 通常也是主要污染源(Müller et al.,2012)。虽然经过高温煅烧、反复强化混合酸浸、碱浸、热压浸出后能显著降低杂质含量,但普遍含有大量流体包裹体的石英很难被加

表 1 高纯石英的产品分类和技术状况(汪灵等,2019)

Table 1 Product classification and technical status of high purity quartz (Wang Ling et al.,2019&)

分类	按 SiO_2 含量	按杂质元素总量	按粒度大小	技术现状
低端产品	≥ 99.9%(3N)	≤ 1000×10^{-6}	40~80 目、80~140 目、80~200 目、80~300 目,等	国产化
中端产品	≥ 99.99%(4N)	≤ 100×10^{-6}		国产化
高端产品	≥ 99.998%(4N8)	≤ 20×10^{-6}		从美国、挪威、日本等进口

注:① 杂质含量指 Al、B、Li、Na、K、Ca、Mg、Ti、Fe、Mn、Cu、Cr、Ni 等 13 种痕量杂质元素总量;② 产品分类根据(汪灵等,2014);③ N 表示 SiO_2 含量或纯度。

工为高纯石英(贺贤举等,2017)。

进行包裹体分析可以借助偏光显微镜、冷热台、傅里叶变换红外光谱仪、激光拉曼光谱仪等设备。通过观察拉曼光谱显示的矿物元素特征振动峰及峰值对应关系,能够分析石英颗粒内各相态包裹体的化学成分。扫描电镜及电子探针可以显示矿物包裹体的分布特征,结合能谱仪则能够对固态包裹体中的子矿物进行定性分析(吴逍等,2015)。流体包裹体气相成分可以利用气相色谱,而液相成分则可以利用原子吸收、等离子体发射光谱、等离子体质谱进行测定(陶恭益,1996)。有学者借助红外光谱仪对不同质量的石英原料进行了研究,侯清麟等(2017)对去除东海矿区石英砂原料中的羟基进行了技术研究,红外光谱分析表明高纯石英原料中不含羟基,而普通的石英原料含有大量的羟基。通过测定石英砂的光透过率,可以间接反映样品中气液包裹体的数量,光谱中光透过率越高,表明气液包裹体的数量越少,石英的质量越好。

研究表明,优质高纯石英原料的原生包裹体相对较多且体积相对较大,主要原因是石英原料中的构造裂隙及显微裂隙较少。潘标开等(2020)对广东阳江地区脉石英进行了流体包裹体测温实验,发现原生包裹体的均一温度略低于次生包裹体。由于爆裂温度较低,加热到一定程度时即可爆裂,因此对脉石英加工制备成高纯石英的影响较小(田青越,2017)。普通质量的石英原料的次生包裹体(包括气液包体、固态包体)相对原生包裹体含量更多,体积相对更小,分布范围更广(王云月等,2020),此类石英原料的加工提纯难度相对较大。

2.3　杂质元素的含量和赋存状态

2.3.1　SiO_2 和杂质元素含量分析

杂质元素含量的高低是直接决定普通石英原料能否加工提纯成高纯石英的关键。我国《重点新材料首批应用示范指导目录 2019 版》中明确指出高纯石英砂应用于高品质石英制品领域的性能要求是:Fe、Mg、Cr、Ni、Cu、Mn、Ca、Al、Na、Li、K 和 B 共 12 种杂质元素总量小于 6×10^{-6}。Al 和 Fe 是石英中危害最大的杂质,是高纯石英品质非常重要的指标。高纯石英加工要求是几乎不含 Al、Fe、B、Ca、Mg、K、Na 等杂质元素,总杂质含量不超过 50×10^{-6}(郭文达等,2019)。矽比科(北美)公司生产的高纯石英砂系列产品占据全世界大部分市场,其石英产品纯度被称为"高纯石英砂世界标准纯度"(表 2)(杨军,2004;洪璐等,2006)。

表 2 矽比科(北美)公司高纯石英产品标准(杨军,2004)

Table 2 Sibelco (North America) high purity quartz product standard(Yang Jun, 2004#)

名称	IOTA-STD	IOTA-4	IOTA-6	IOTA-8
Al	16.20	8.00	8.00	7.00
Fe	0.23	0.30	0.15	<0.15
Li	0.90	0.15	0.15	<0.02
K	0.60	0.35	0.07	<0.04
Ca	0.40	0.60	0.60	0.50
B	0.08	0.04	0.04	<0.04
Na	0.90	0.90	0.08	0.03
Cr	<0.05	<0.05	<0.05	<0.02
Cu	0.40	0.60	0.60	0.50
Mg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.02
Mn	<0.05	<0.05	<0.05	<0.02
Ni	<0.05	<0.05	<0.05	<0.02
Σ	<19.96	<10.00	<9.31	<7.94
SiO_2	>99.998	>99.999	>99.9991	>99.9992

注:SiO_2 的含量单位为 %;其他各元素的单位均为 $\times10^{-6}$。

当前可以提供高纯石英原料矿物组分和微量元素研究的微区测试分析方法主要有电子探针、LA-ICP-MS、SIMS、X 射线衍射光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪等,通过数据对比即可直观地看到各不同质量等级的高纯石英原料矿物的杂质元素含量,便于进行原料的选择和下一步的研究。

这些主要的微区分析方法各有优劣:

(1)电子探针(EPMA):电子探针是目前最适合分析石英微量元素的原位微束分析技术,具有最高的空间分辨率(几微米),采样体积最小(Müller et al.,2003),能够实现高准确度无损分析,即便是在如加大加速电压及束流的特殊测试条件下,其对石英样品的损伤也是微不足道的。此外,也已建立该技术的数据简化程序和定量校准方法(蓝廷广等,2017),可以最大程度获取石英中具有重要指示意义的 Ti 和 Al 的高精度成分信息(张迪等,2019)。

其缺点是检测限较高,在常规测试条件下,主量元素分析精度约 1%~2%(相对误差),检测限为 100×10^{-6} 级(Goldstein et al.,2003;Reed,2005)。在特殊测试条件下,部分元素的检测限可以降至 10×10^{-6} 级(Donovan et al.,2011;王娟等, 2017),但都存在分析时间较长的缺陷,导致分析效率降低。当元素含量为 100×10^{-6} 级及以下时,测试数据的准确度及精确度有待提高;另外,受操作运行条件、本底含量以及背景扣除方式影响较大,通常只能分析原子量相对较大(Na 及以上的)且含量较高的 Al、K、

Ti、Fe 和 Na 等元素(Müller et al.,2003;Audétat et al.,2015)。

(2)二次离子质谱仪(SIMS):二次离子质谱仪具有最高的灵敏度和分析精度(张迪等,2019),允许在低 ppm 水平下测定许多元素,并能分析石英中重要元素 H。然而,与电子探针相比,二次离子质谱仪空间分辨率较低。另外,目前缺乏高质量的基体匹配外标参考样品(Müller et al.,2003;张迪等,2019),分析时间较长并且分析成本较高。

(3)激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪(LA-ICP-MS):LA-ICP-MS 能够同时分析几十种元素且具有较低的检测限(10^{-9} 至 10^{-6})和足够高的精度(Flem et al.,2002;Müller et al.,2003)。与传统化学分析相比,分析快速且经济。激光器的显微光学系统能够对要烧蚀的采样区域进行光学控制,从而可以避免流体和矿物微夹杂物包裹体污染分析(Flem et al.,2012)。其缺点是其受不同元素的干扰、分馏效应以及记忆效应的影响较大,空间分辨率相对较低(Audétat et al.,2015),且为破坏性分析。钠的测定也是微束分析的一个普遍问题,因为它的高挥发性和丰度导致了无处不在的钠污染(Müller et al.,2003)。石英性脆硬度高,对紫外激光能量吸收弱,容易在剥蚀过程中发生碎裂,而优质高纯石英原料 SiO_2 含量超过 99%,因此对激光波长、能量及其稳定性要求很高。经过 LA-ICP-MS 测试的石英样品会留有明显的剥蚀坑,影响测试的准确度(张迪等,2019)。

以上方法可以提供具有高灵敏度和良好空间分辨率的原位元素数据(Müller et al.,2003)。除此之外,X 射线衍射光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪,能谱仪(EDS)也是常用的对高纯石英原料的矿物组分和元素进行定性分析的测试方法,通过对比特征峰数据可以辨别原料的主要成分。

2.3.2 杂质元素的赋存状态分析

石英中矿物伴生杂质根据其大小、赋存形式等特性可分为 3 类:脉石矿物杂质、流体包裹体杂质、晶体结构杂质。晶体结构杂质是指杂质离子以类质同象替代形式进入石英晶体的晶格中。微量元素在石英晶格中存在方式主要有 3 种:

(1)等价替代:如 Ti^{4+}、Ge^{4+}、Si^{4+} 等离子类质同象替代。

(2)离子团替代:如 Al^{3+} 和相邻的 P^{5+} 替代 Si^{4+},以平衡总电荷。

(3)电荷补偿替代:如 Al^{3+}、Fe^{3+} 替代 Si^{4+} 形成了 $[AlO_4/M^+]^0$ 或 $[FeO_4/M^+]^0$ 结构中心,M^+ 充当电价补偿离子平衡电荷。一般为碱金属离子,有时也可以为正 2 价离子(Be^{2+}、B^{2+}、Rb^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+})(Götze et al.,2004;Larsen et al.,2004;Jacamon et al.,2009)。

石英中元素的赋存状态和存在形式如表 3 所示。一般而言,热液石英中最常见的替代硅的微量元素有 Al、K、Ti、Li、Na、Fe 等(陈小丹等,2011)。Flem 等(2002)认为只有 Al、Ti、B、Ge、Fe、H、K、Li、Na 和 P 才是真正能进入石英晶格中的元素,而 Mg、Mn、Ca、U、Cu、Cr、Pb 和 Rb 在石英中以流体包裹体或极其微小的固体包裹体的形式存在。在石英结构性杂质中:Al 杂质元素含量一般最高,由于 Al 以 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 的形式存在,引起了石英晶格内部电荷不平衡,当石英中存在大量 Al 杂质时,Li、K、Na 等杂质元素的含量会增加,这些杂质从石英中分离难

表 3 石英中元素的赋存状态和存在形式(郭文达等,2019;马超等,2019)

Table 3 Occurrence state and existing form of elements in quartz (Guo Wenda et al.,2019&; Ma Chao et al.,2019&)

元素	赋存状态	存在形式
Al	类质同象、独立矿物	白云母、黏土类矿物;Al^{3+} 替换晶格中 Si^{4+}
Fe	类质同象、独立矿物、包裹体	赤、黄铁矿等;Fe^{3+} 替换晶格中 Si^{4+};(亚)微米包裹体
Ca	独立矿物、包裹体	方解石、萤石等;包裹体中的 Ca^{2+}
K	类质同象、独立矿物、包裹体	钾长石、白云母、黏土矿物等;电荷补偿杂质;包裹体中的 K^{2+}
Na	类质同象、独立矿物、包裹体	钠长石、云母等;电荷补偿杂质;包裹体中的 Na^+
Li	类质同象、包裹体	电荷补偿杂质;包裹体中的 Li^+
Ti	类质同象、独立矿物	金红石;Ti^{4+} 替换晶格中 Si^{4+}
Ge	类质同象	石英晶体杂质缺陷
Mg	独立矿物、包裹体	白云石、云母等;包裹体中的 Mg^{2+}
B	类质同象	B^{3+} 替换晶格中 Si^{4+}
H	类质同象、包裹体	电荷补偿杂质;包裹体中的水、有机质
—OH	类质同象	石英晶体杂质缺陷

度大,是制约高纯石英质量最关键性因素(Götze et al.,2012)。

晶格结构杂质是加工高纯石英产品难以突破的最终瓶颈。要选择正确的高纯石英原料和制定最佳的石英提纯方案,须明确石英中杂质元素的赋存状态。

当前研究杂质元素赋存状态的方法主要有:

(1) X 射线衍射数据拟合精修分析:当晶体内部有离子发生类质同象替换时,会使实际成矿的石英晶体的晶胞参数大于理想晶体。故晶胞参数越大,表明类质同象杂质越多(曹晔等,2010)。通过对石英原料的 X 射线衍射数据进行拟合精修,计算其晶胞参数,与理想晶体进行对比分析,即可分析其发生类质同象的程度大小(从金瑶,2019)。

(2) LA-ICP-MS 面扫描图像分析:如果元素在矿物中呈面状分布,可能是均匀分布于矿物晶格中,难以提纯。若元素有异常团块富集,指示元素可能以包裹体形式存在于矿物中,杂质元素容易提纯。王云月等(2020)对巴西高纯石英原料进行了 LA-ICP-MS 面扫描测试分析后发现,巴西脉石英样品中 Al、Na、K、Ca 呈团块状分布,具有较好的相关性,说明这些杂质元素可能赋存于富集此几种元素的钠长石包体中,因此杂质元素容易被提纯。Fe 和 Ti 大多数以面状分布,跟其他元素相关性弱,说明 Fe 和 Ti 主要分布于石英晶格中,属于晶格杂质,可能较难提纯。

(3)红外吸收光谱分析:类质同象置换会使原子间距、原子间的键力、电价等发生改变,因此原子间的振动也会发生相应的变化。红外光谱的吸收峰可以反映发生类质同象替换的程度,可能表现为吸收峰的强度增大、出现新的吸收峰或是特征吸收峰有规律的移动。田青越(2017)对全国多个地区的 18 组脉石英矿样及提纯脉石英进行了红外吸收光谱分析,通过对比不同品质脉石英的红外吸收波数,发现随着提纯加工后的脉石英中剩余 Al、B、Fe 含量的增加,其硅氧键的伸缩振动吸收峰向低波数移动。晶格杂质含量较少的脉石英,其红外光谱特征峰的位置相对靠近低波数。Al、Fe 和碱金属倾向于形成微小的原子团簇,这些原子团簇沿着特定的生长轴被合并,低温石英尤其如此。若红外光谱观察到相对丰度高的 H 补偿 Al 缺陷和结构键水分子则可能表明存在这种微团簇。傅里叶变换红外光谱仪也是唯一能确定石英中水的定量分布和形态的方法。含结构水的石英的光谱在 3000~3700 cm^{-1} 之间显示出明显的吸收带,其形式为 H、O、N 和 H_2O(Müller et al.,2003)。

(4)电子探针及能谱分析:电子探针(EPMA)是常规的化学成分分析技术,包括 X 射线能谱定量分析技术等,其结合能谱仪能够在光薄片上直接进行显微形态观察与测定,矿物包裹体、类质同象矿物研究和全岩快速分析(李冰等,2011)。通过分析矿物包裹体的成分以及包裹体内的元素种类,即可判断哪些元素是以矿物包裹体的形式存在于石英中,查明某些元素的赋存状态。

(5)阴极发光特征分析:阴极发光(CL)可以灵敏地反映晶体种类、晶格缺陷、有序度、微观结构、杂质元素、晶体生长的物化条件,以及各种相关的外界影响因素等多方面信息,具有很大的利用价值(Götze.,2009;李冰等,2011)。石英具有或多或少均匀的、微弱的暗红棕色发光,一些石英颗粒在 CL 图像中可见不同的灰度(Müller et al.,2007),灰度对比是由晶格缺陷(如 Si 和 O 空位、断裂的键)和晶格微量杂质元素(如原子取代)的不均匀分布引起的,暗发光石英通常被认为是晶格缺陷和微量元素含量低的石英,纯净石英晶粒内部几乎不发出可见光(Götze et al.,2001;Müller et al.,2012;吴逍,2016)。Rusk 等(2008)研究表明,只有进入到石英的晶格中的微量元素才能够影响 CL 环带的亮度,Al 和 Ti 是常见的影响石英 CL 环带亮度的元素。光学显微镜下观察到 Al、Fe、Mn、Ti 等杂质元素及晶格缺陷受激发后发出的色彩,一般 Al、Ti 呈现蓝色,Fe^{3+}呈褐色,Fe^{2+}、Mn 呈紫色等,在电子显微镜下则呈现不同灰阶的阴极发光,结合探针分析可揭示矿物中杂质元素的分布形式(如环带等)(张佩聪等,2012)。

3　高纯石英原料矿床成因研究方法

高纯石英原料的矿床成因研究常包含年代学、成矿物质来源及成矿作用过程分析 3 个方面,通过同位素定年及示踪、流体包裹体地球化学、微量元素分析、SEM-CL 结构观察等研究,可以确定高纯石英原料矿床的成岩成矿时代及成因类型。

3.1　年代学

石英是透明矿物,在各种岩浆、热液、沉积矿床中广泛存在。成分单一、易于挑选且化学性质稳定,石英的光学性质有利于镜下观察研究,也便于进行流体包裹体显微观察和测温,其抗风化抗蚀变能力强,能很好地保持流体包裹体的封闭性,是进行年代

学研究和物质组分研究的良好对象(王敏等,2016)。

Rb-Sr 同位素法是定年研究常用的方法之一,王登红等(2003)对新沂小焦金红石矿区金红石榴辉岩中的脉石英样品进行了石英流体包裹体 Rb-Sr 同位素组成的测定,结果显示 4 个石英样品的流体包裹体 Rb、Sr 同位素组成构成一条等时线,计算得到等时线年龄为 208 ±22 Ma,该年龄即代表了该地区水晶矿的形成时代。

Ar-Ar 同位素定年法也具有高精度定年的特点,但需要克服石英的某些不利因素:高纯石英原料中 K 含量极低,用常规 K-Ar 稀释法无法测定,石英虽然本身并不含 K,但 K^+可以作为电荷补偿杂质元素代替 Si^{4+}进入石英晶格中。另外,石英通常含有丰富的包裹体,这些包裹体常含有微量 K。目前的 Ar-Ar 法原理是将矿物中^{39}K 经过快中子照射衰变形成^{39}Ar, 测量放射性成因^{40}Ar 与^{39}Ar 的比值($^{40}Ar^*/^{39}Ar$),从而计算得出相应的年龄值(张佳等,2018)。

若 Ar-Ar 同位素定年所测结果和样品本身实际年龄相差较大,原因可能有:①石英样品的挑选及前处理不合格,选择钾含量较高,含有丰富流体包裹体且高盐度的样品,能够提高流体包裹体$^{40}Ar/^{39}Ar$ 定年的成功率。若挑选的样品中钾含量高于 0.05%,一般都可以得到较好的年龄数据,(桑海清等,2001;邱华宁等,2019);②样品用量过大,使干扰成分增大;③测试时,因加热去气不完全导致双真空加热炉的非放射性成因^{40}Ar 系统本底较高,对于准确测量样品自身衰变产生的放射成因^{40}Ar 可能造成较大的干扰;④测试时温度段范围较大,在中间温度段不能排除低温和高温阶段过剩^{40}Ar 的影响,不能形成一条坪年龄。同时加热阶段较少使得数据点较少且分散,不能满足等时条件,也不能拟合成反等时线年龄。⑤由于石英样品经中子活化后产生的^{39}Ar 较少,截取部分气体会使仪器检测到的^{39}Ar 进一步减少,从而带来测试误差(张佳等,2018)。

3.2 成矿物质来源分析

3.2.1 同位素示踪分析

虽然 Si 是高纯石英原料矿物中含量最高的元素,但 Si 的化学性质不活泼,同位素分馏有限,目前国际上对 Si 同位素地球化学研究的实验室较少,研究难度也较大(刘冰塑,2016)。有研究表明,越晚沉淀的 SiO_2 其 $\delta^{30}Si$ 越高,且热液成因石英脉的 Si 同位素组成为$-1.5‰\sim0.8‰$(丁悌平,1994;李延河等,2010)。

H—O 同位素在高纯石英原料的研究上应用较多。由变质热液、岩浆热液、大气降水不同流体形成的石英中 H—O 同位素特征明显不同。前人研究表明岩浆岩石英的 $\delta^{18}O$ 平均值为+9‰,变质岩中石英 $\delta^{18}O$ 平均值为$+13\sim+14‰$,砂岩为+11‰,页岩为+19‰,燧石中为+28‰(Blatt,1987)。Snook(2014)对挪威南部不同成因类型的高纯石英原料进行了化学分析,发现伟晶岩中石英的 $\delta^{18}O$ 值为$+8‰\sim+9‰$,而由岩浆热液形成的石英 $\delta^{18}O$ 值介于$-8‰\sim+11‰$,在该地区 Landsverk 1 号伟晶岩矿床中,最高纯度的石英具有明显的 O 同位素特征(平均 $\delta^{18}O$ 值为 4.17‰)。

3.2.2 Ti、Al、Ge、Li、B 等元素含量分析

不同成因类型的高纯石英原料所含杂质元素常有区别。石英中的 Al、Ti 等的分布和温度密切相关,构成地质温度计,故分析 Al、Ti 等元素是研究成矿物质形成温度的有效手段。Müller 等(2007)采用 Wark 等(2006)的石英 Ti 温度计计算了蓝晶石石英岩中石英的形成温度,根据地温计,当 $Ti<10\times10^{-6}$ 时,石英的一般形成温度应 < 530℃。Wark 等(2006)指出,这种 Ti 温度计通常只需要分析一种相(石英),尽管是针对金红石存在时结晶的石英进行的校准,但如果 TiO_2 的活性受到限制,该温度计可以应用于不含金红石的系统。石英中 Al 强烈受控于流体的 pH 条件,即 Al 含量的变化可能反演热液矿床成矿流体的酸碱度变化,尤其在低温石英中。高温石英的微量元素表现为 Ti 富集,低温石英一般不含 Ti、Ge、Mg 或者含量较少,Al 的含量存在“双峰式”的特点(陈小丹,2011)。Larsen 等(2000)认为高温条件下石英中杂质更容易进入其晶格中,结晶演化程度高的伟晶岩中石英含有更高的 Fe、Li、B,结晶分异程度越高,石英中杂质含量越高。在大多数矿物中,温度与结构杂质的浓度之间存在相关性,这种关系也适用于石英中的结构性杂质。火成岩中(如花岗岩和花岗闪长岩)石英含有高浓度的结构杂质,而伟晶岩和热液脉含有相对较低的结构杂质,一般含有更多的纯石英(Flem et al.,2002)。

火成岩石英中的微量元素分布可能是石英形成流体的成岩历史的函数。石英中的 Ge/Ti 在火成岩系统的固态过程中是最稳定的,因此被认为最适合进行岩石成因解释(Larsen et al.,2004)。Müller 等(2009)利用 LA-ICP-MS 对挪威地区不同成因类型的高纯石英原料进行了微量元素分析,结果表明,花

岗岩和高级变质岩中石英中 Ti 含量为 $34\times10^{-6}\sim46\times10^{-6}$,热液成因石英 Ti 含量为 $1\times10^{-6}\sim3\times10^{-6}$。石英岩和热液石英脉中 Al 含量为 $3\times10^{-6}\sim37\times10^{-6}$,伟晶岩和花岗岩中石英的 Al 含量为 $31\times10^{-6}\sim98\times10^{-6}$,岩浆岩中石英相对变质成因石英更加富集 Ge 和 Li,热液石英中 Ge 浓度极低。张晔等(2010)对比研究了美国 Spruce Pine 地区伟晶岩和新疆阿尔泰地区伟晶岩的杂质元素,结果显示 Spruce Pine 样品 Al、Na、Ca、K 含量偏高,推测是在挑选石英时混入了主要造岩矿物钠长石。该挪威地区伟晶岩中 Al 元素含量高于热液成因石英,可能是由于 Al 部分赋存于包体中。Snook 等(2014)对挪威南部的伟晶岩矿床研究表明,伟晶岩通常表现出相对较高的 Al($10\times10^{-6}\sim400\times10^{-6}$)和 Li($1\times10^{-6}\sim25\times10^{-6}$),较低的 Ge($<1\times10^{-6}$)且不含 Ti。该地区伟晶岩中的高纯石英是由温度相对较低的外部热液流体的次生作用而形成,原生伟晶岩石英微量元素含量较高,在石英重结晶后,使其达到了更高的纯度。岩浆石英微量元素含量在空间或内部缺乏一致性,降低了其作为高纯石英矿源的适宜性。因此,虽然此次测得挪威地区伟晶岩中 Al 含量较岩浆岩及热液成因石英高,但结合其它伟晶岩的优异性,如 Ge 和 Ti 元素含量较低、次生作用后岩体化学成分纯度更高、微量元素含量较岩浆岩在内部更具一致性、体积大、矿物学性质简单等特征,其做为高纯石英原料的潜力更大。

3.3　成矿作用过程分析

3.3.1　流体包裹体的均一温度、盐度及化学组成的测试分析

流体包裹体是获取矿物共生组合、地层温度和成矿流体化学成分等丰富的成矿流体信息、研究矿床成矿作用过程的重要手段之一,尤其是在研究热液矿床的形成过程中发挥着重要的作用,它是成矿物质得以活化、迁移、富集的主要介质。通过测试流体包裹体的均一温度,可以计算成矿流体的温度、压力、密度、盐度等重要参数,辨别高纯石英原料形成时的物理化学条件,还可以推测成矿流体性质。

通过流体包裹体的分布、相态、均一温度等特征可以区别不同成因的石英。流体包裹体在寄主矿物中有原生和次生两种类型,原生包裹体在原生矿物生长过程中形成,但后者在原生石英后形成并出现在横切所有较老微结构的痕迹上。对原生气液包裹体进行精细测温和冷冻分析可以提供石英形成的最低温度和最低压力,而对次生包裹体的显微温度测量可以提供有关主矿物次生蚀变条件的信息(Götze,2009)。岩浆热液成因和变质热液成因的石英形成温度以及流体包裹体的盐度特征不同,岩浆热液以高温、高盐度为特征,变质热液则以中温、中盐度为特征(陈衍景等,2007)。

分析流体包裹体成分也是辨别矿脉形成的物理化学条件的方式之一。若包裹体内阴阳离子所带电荷数差的绝对值与阴阳离子数所带电荷总数的百分比(△值)较小,即认为矿脉是在达到物理化学平衡的条件下形成。王登红等(2003)对苏北榴辉岩中水晶样品进行了流体包裹体成分的测定,发现 6 个样品流体包裹体△值平均为 5.88%,认为其中阴、阳离子达到电平衡。因此,其推断水晶是在达到物理化学平衡的条件下形成的,意味着水晶矿脉形成于超高压变质带形成之后。

流体包裹体同位素特征指示着石英脉的形成过程。徐莉等(2006)曾对中国大陆科学钻探(CCSD)HP—UHP 变质岩中石英脉流体包裹体进行了 δD—$\delta^{18}O$ 同位素测试分析,采用的国际标准为 V-SMOW,H 同位素分析精度为±2‰,O 同位素分析精度为±0.2‰。结果显示 CCSD 中石英脉 $\delta^{18}O$ 在纵向上的变化基本相似于其寄主围岩变质矿物的 $\delta^{18}O$ 组成变化,说明石英脉与其他变质矿物一样,也经历了高压,甚至超高压变质作用。同时,δD—$\delta^{18}O$ 同位素值分布的不均一性也说明了 HP—UHP 岩石在板块折返及其后退变质中释放出的流体活动范围有限,没有经历大规模的流动或迁移。$\delta^{18}O$ 同位素组成相对较低且变化范围较大(石英 $\delta^{18}O$ 为 -1.9‰ ~ 9.6‰,相应流体的 $\delta^{18}O$ 为 -11.66‰ ~ 0.93‰),可能反映了板块俯冲的速率较快,原岩可能在近地表条件下与大气降水发生过不同程度的水/岩交换反应(孙晓明等,2006;徐莉等,2006)。

3.3.2　SEM-CL 微结构观察

近年来,有国外学者将高分辨率的阴极发光探测器和扫描电镜(SEM-CL)结合起来,观察到了矿物的阴极发光特征,获得了丰富的微结构信息(Rusk et al.,2002,2008;Müller et al.,2012;Wertich et al.,2018)。虽然石英 CL 发光的物理背景尚未完全了解,但 CL 显示的结构图像提供了关于矿物结晶、变形和流体驱动等重要信息。SEM-CL 图像揭示了微观尺度(<1 mm)的愈合的微裂纹、生长环带、蚀变结构及受蚀变影响的石英范围、不同的石英世代等特征,这些特征在普通岩石学显微镜和背散射电镜下均无法观察到(Müller et al.,2012)。岩浆

岩及热液石英在 SEM-CL 下所显示的穿插结构、溶解结构、重结晶结构反映矿物多期生长和改造过程,指示岩石形成的物理和化学条件,也为岩石成因探讨、岩浆演化以及成矿过程等方面的研究提供了重要依据(Seyedolali et al. ,1997;Müller et al. ,2003)。

不同类型石英的 SEM-CL 和光学特征如表 4。

石英的 CL 构造特征依据其成因可分为原生和次生两大类,原生构造主要包括:生长环带、随机定向微裂隙和愈合裂纹(类似缝合线)、非均一的补丁状或斑驳状(CL 对应的变化在于不规则碎片状和斑杂状的明暗 CL 模式)、均一的灰—灰黑—黑色 CL。生长环带主要是由于温度和冷凝速度起了重要的作用。次生构造主要指:颗粒的破碎、定向的微裂隙(可能有好几组)、变形双晶、非均一的补丁状和斑杂状(CL 通常非常暗并具不规则状,局部出现亮的 CL)、均一的黑色 CL。愈合微裂纹、暗色条痕和补丁状构造是由于晶体错位导致的构造作用或晶体增长过程中的推移作用造成(Seyedolali et al. ,1997; Rusk et al. , 2002; Bernet et al. , 2005; 张德贤等, 2011)

在 SEM-CL 下观察显示,高 Ti 石英 CL 发光偏蓝色,一般形成于高温高压条件下(李艳青等, 2011),稳定的蓝色—紫色发光石英在比红棕色发光石英形成温度更高(Bruhn et al. ,1996)。与原生

表 4 不同类型石英的 SEM-CL 和光学特征对照表(Bernet and Bassett,2005;张德贤等,2011;Snook,2014)

Table 4 Quartz types identified by their combined SEM-CL and optical features (Bernet and Bassett, 2005; Zhang Dexian et al. , 2011&; Snook,2014)

石英类型	SEM-CL 特征	光学特征	说明
低级—中级变质石英	淡灰—黑色 CL;补丁状和斑驳状 CL	弱—强的波状消光	火山岩、深成岩中和其他来源但经历了低—中级变质叠加的石英颗粒
高级变质石英—重结晶石英	黑色 CL	多晶(具有无波状消光—弱波状消光的石英镶嵌)	在光学显微镜下易于识别重结晶石英,了解关于高级变质石英 CL 的信息参见 Seyedolali 等(1997)
微晶石英	黑色的 CL	单晶体	光学显微镜易于观察识别
脉石英	淡灰—黑色 CL;均一 CL;补丁状 CL;环带;罕见微裂隙	单晶体线或多晶体线;弱—强的波状消光	脉石英通常与变质、重结晶和微晶石英非常相似
热液石英	以核心为基础,可见部分振荡环带,在外围具有不规则和不一致的特征;黑色 CL 在明亮区域内形成(次生);或和伟晶岩石英一样有或多或少的短活性蓝色 CL	裂隙内多充填次生石英或包体	见(Götze et al. ,2017)
火山岩石英	淡灰—黑色 CL;均一或补丁状 CL;常见生长环带;大的张裂隙	单晶质;无波状消光;大的张裂隙	包裹体和张裂隙在两种技术下均可见,裂隙形成于快速冷凝过程中
深成岩石英	浅灰色 CL;微裂隙和愈合裂隙(随机取向);罕见环带结构	单晶质;无波状消光到弱的波状消光	可能包含流体包裹体和矿物包裹体(如磷灰石或锆石)
脆性变形石英(低级变质条件下)	具定向的微裂隙和愈合裂隙	单晶质或多晶质;弱波状消光	构造诱发的微裂隙存在于多种经历脆性变形的任何石英类型中,在同一石英颗粒上可能出现多期次的定向微裂隙和愈合裂隙
韧性变形石英(低—中级变质条件下)	变形双晶;复杂剪切	弱—强的波状消光;变形双晶	构造运动引起的变形双晶可能存在于遭受韧性变形的任何石英类型中。可能会出现复杂的剪切模式(Seyedolali et al. ,1997)
破碎石英	强断裂,表现为黑线	裂隙和包裹体;强波状消光	见(Seyedolali et al. ,1997;Boggs et al. ,2001)
再生碎屑石英,在埋藏成岩过程中脆性变形	颗粒破碎	单晶体或多晶体(取决于石英类型);弱—强的波状消光(取决于继承的消光行为)	光学显微镜下颗粒看起来像经过了压力溶解,但在 SEM-CL 下显示颗粒破碎(Milliken and Laubach, 2000)

石英相比,次生石英常缺乏微量元素,特别是 Ti、Al、Li,因此通常显示出更为黯淡的 CL(Müller et al.,2007)。晶界迁移是一个石英晶体重结晶和重组过程,在此过程中,晶体缺陷愈合、微量元素从新形成的石英中排出,并集中在迁移前沿。新形成的石英因缺陷少,显示出黯淡的 CL,而被替换的石英具有更亮的 CL,表明缺陷和可能的微量元素的含量更高(Müller et al.,2007)。在变质条件下,再结晶、缺陷愈合或流体包裹体裂开导致了原生石英晶体的自然"净化"和微量元素含量的降低,此过程可能有助于石英的提纯,形成高纯石英原料(Müller et al.,2012;Götze et al.,2017)。

4　结语

随着高纯石英产品的市场需求增加、国外对高纯石英的加工技术封锁和出口限制以及国内高纯石英原料的品质限制,我国亟待突破高纯石英的技术困境。通过总结高纯石英原料矿物学特征及矿床成因研究现状后,针对我国高纯石英行业的发展,提出以下几点建议:

(1)实现自主生产高纯石英,首先需要对高纯石英原料进行更全面更具体的基础理论研究。研究表明,高纯石英原料的矿物学特征研究应当考虑 SiO_2 含量,流体包裹体的数量、大小、化学成分、存在形式及分布状态,杂质元素的含量及赋存形式等性质,其中杂质元素的赋存状态对于高纯石英原料的质量影响至关重要。应深入研究如微量杂质元素的迁移机理、赋存状态等基础理论,为加工制备更优质的高纯石英产品提供科学依据。

(2)高纯石英原料矿床有着多种成因类型,进行原料矿床成因研究,有利于了解原料的流体类型以及何种温度压力条件会更利于石英的提纯。我国具有工业价值的高纯石英原料主要为水晶和脉石英,目前水晶的开采资源逐步枯竭,而脉石英相对于石英岩、石英砂岩成分较单一,SiO_2 含量较高,因此是制备高纯石英的重要原料。研究资料表明,伟晶岩及变质热液成因脉石英常含相对较低的结构杂质,更适合作为高纯石英原料。应进一步研究验证哪些成因类型的高纯石英原料能够作为优质矿物资源,从而为高纯石英加工行业的相关技术发展提供帮助。值得一提的是,近年来,合成高纯石英也日益受到重视,目前多采用 $SiCl_4$ 液相水解法制备,合成高纯石英中 SiO_2 的质量分数可达 99.999%以上。

(3)行业内对于高纯石英原料的选择还存在较大的盲目性,研究表明,原料的选择也是决定高纯石英产品质量的关键因素。一些国家有着非常优质的高纯石英原料矿床,如美国 Spruce Pine 地区的花岗伟晶岩高纯石英原料矿床,应加强国内有潜力提纯高纯石英的原料矿床与此类优质高纯石英原料矿床在矿床成因、成矿背景、原料矿物学特征等方面的对比研究工作,从而促进建立完善的高纯石英行业原料选择体系,实现高纯石英原料的标准化供应。

(4)目前,我国的高纯石英原料质量评价体系不完善,尚未形成统一标准。应充分发挥资源利用价值,对目前国内已开发的可提纯高纯石英的优质原料矿床,进行多方面的质量分类、分级评价,以促进建立系统的质量评价体系和优质高纯石英原料矿床的找矿地质勘探标准和规范。

致谢:合肥工业大学电子分析实验室王娟博士、LA-ICP-MS 实验室汪方跃副教授以及孟德园博士在测试分析技术上提供了指导,审稿专家和编辑为完善本文提出了宝贵修改建议,在此一并表示感谢。

参　考　文　献　/　References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

曹烨,李胜荣,张华锋,敖翀,李真真,刘小滨. 2010. 冀西石湖金矿黄铁矿和石英的晶胞参数特征及其地质意义. 矿物岩石地球化学通报,29(2):185~191.

陈小丹,陈振宇,程彦博,叶会寿,汪欢. 2011. 热液石英中微量元素特征及应用:认识与进展. 地质论评,57(5):707~717.

陈衍景,倪培,范宏瑞,Pirajno F,赖勇,苏文超,张辉. 2007. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征. 矿物学报,23(9):2085~2108.

从金瑶. 2019. 几种伟晶岩石英的矿石学特征及杂质去除工艺研究. 导师:王维清. 四川绵阳:西南科技大学硕士学位论文:1~69.

丁悌平. 1994. 稳定同位素地球化学研究新况. 地学前缘,1(4):191~198.

丁亚卓. 2010. 低品位石英矿提纯制备高纯度石英的研究. 导师:印万忠. 沈阳:东北大学博士学位论文:1~164.

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,53(2):22~28.

贺贤举,管俊芳,陈志强,段树桐,张凌燕. 2017. 河北邢台地区脉石英矿的包裹体研究. 硅酸盐通报,36(9):3070~3074+3081.

洪璐,金小宁. 2006. 高纯石英玻璃原料. 见:中国电子材料行业协会、中国建筑玻璃与工业玻璃协会石英玻璃委员会. 第四届高新技术用硅质材料及石英制品技术与市场研讨会论文集. 北京:中国电子材料行业协会经济技术管理部:96~100.

侯清麟,侯晶晶,段海婷,侯熠徽. 2017. 去除石英砂中羟基的技术研究. 当代化工研究,13(1):37~38.

蓝廷广,胡瑞忠,范宏瑞,毕献武,唐燕文,周丽,毛伟,陈应华. 2017. 流体包裹体及石英 LA-ICP-MS 分析方法的建立及其在矿床学中的应用. 岩石学报,33(10):3239~3262.

雷绍民,裴振宇,钟乐乐,马球林,黄冬冬,杨亚运. 2014. 脉石英砂无氟反浮选热压浸出技术与机理研究. 非金属矿,37(2):40~43.

李冰,周剑雄,詹秀春. 2011. 无机多元素现代仪器分析技术. 地质学报,85(11):1878~1916.

李延河,侯可军,万德芳,张增杰,乐国良. 2010. 前寒武纪条带状硅铁建造的形成机制与地球早期的大气和海洋. 地质学报,84(9):1359~1373.

李艳青,佘振兵,马昌前. 2011. 石英 SEM-CL 微结构及其在岩石学中的应用. 地球科学进展,26(3):325~331.

刘冰塑. 2016. 河南栾川脉石英矿床地质地球化学特征及成因探讨. 导师:张寿庭. 北京:中国地质大学(北京)硕士学位论文:1~68.

马超,冯安生,刘长淼,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(6):48~57.

马文会,张洪武,魏奎先,郭宋江,伍继君,吴丹丹. 2020. 一种高纯石英砂的制备方法. 云南:CN111892059A,2020-11-06.

潘标开,张志颖,陈永桂,宁思远,陈厚润,田斌升. 2020. 广东阳江地区脉石英显微结构与包裹体特征. 中国非金属矿工业导刊,22(5):65~68.

邱华宁,白秀娟. 2019. 流体包裹体$^{40}Ar/^{39}Ar$ 定年技术与应用. 地球科学,44(3):685~697.

桑海清, 裘冀, 王英兰. 2001. 石英^{40}Ar-^{39}Ar 阶段加热法定年的实验技术改进及意义. 矿物岩石地球化学通报,20(4):444~447.

孙晓明,徐莉,翟伟,汤倩,梁业恒,梁金龙,张泽明,沈昆. 2006. CCSD HP—UHP 变质岩中石英脉和东海水晶流体包裹体惰性气体同位素组成及其成因指示意义. 岩石学报,22(7):1999~2008.

陶恭益. 1996. 石英包裹体中液相成分的测定. 岩矿测试,15(2):143~146.

田青越. 2017. 脉石英晶体化学特征及其与高纯石英提纯效果的关系. 导师:汪灵. 成都:成都理工大学硕士学位论文:1~64.

王登红,徐珏,陈毓川,李华芹,余金杰. 2003. 苏北榴辉岩中水晶的形成时代及其对超高压变质岩折返的示踪意义. 地质学报,77(4):544~548.

王娟, 陈意, 毛骞, 李秋立, 马玉光, 石永红, 宋传中. 2017. 金红石微量元素电子探针分析. 岩石学报,33(6):1934~1946.

汪灵. 2019. 战略性非金属矿产的思考. 矿产保护与利用,39(6):1~7.

汪灵,李彩侠,王艳,殷德强. 2011. 我国高纯石英加工技术现状与发展建议. 矿物岩石,31(4):110~114.

汪灵,张科,李萍,殷德强,范博文,唐小刚. 2012. 四川沐川黄丹石英砂岩铁质赋存状态研究. 矿物学报,32(2):183~192.

汪灵,李彩侠,王艳,徐进勇,段炯然,党陈萍. 2013. 高纯石英质量的 ICP 检测技术研究与应用. 光谱学与光谱分析,33(6):1684~1688.

汪灵,党陈萍,李彩侠,王艳,魏玉燕,夏瑾卓,潘俊良. 2014. 中国高纯石英技术现状与发展前景. 地学前缘,21(5):267~273.

王敏,白秀娟,云建兵,赵令浩,李岩林,王周元,蒲志平,邱华宁. 2016. 柿竹园多金属矿床成矿作用$^{40}Ar/^{39}Ar$ 年代学研究. 地球化学,45(1):41~51.

王玉芬,刘连城. 2007. 石英玻璃. 北京:化学工业出版社:1~174.

王云月,邓宇峰,詹建华,杨治,李光惠,郝文俊. 2020. 大别山地区脉石英质量评价方法探讨. 中国非金属矿工业导刊,22(5):69~74.

魏玉燕. 2015. 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. 导师:汪灵. 成都:成都理工大学硕士学位论文:1~71.

吴逍,孙红娟,彭同江,鲜海洋,喇继德,马进海. 2015. 青海某地脉石英矿工艺矿物学研究及可选性试验. 矿冶,24(2):71~77.

吴逍. 2016. 高纯石英原料选择评价及提纯工艺研究. 导师:孙红娟. 西南科技大学硕士学位论文:1~106.

徐莉,孙晓明,翟伟,梁业恒,汤倩,梁金龙,沈昆. 2006. 中国大陆科学钻探(CCSD)HP~UHP 变质岩中石英脉流体包裹体 δD~$\delta^{18}O$ 同位素组成及其意义. 岩石学报,22(7):2009~2017.

杨军. 2004. 高纯石英玻璃纯度与粘度的关系美国尤尼明高纯石英砂产品介绍. 见:中国电子材料行业协会. 第二届高新技术用石英制品及相关材料技术与市场研讨会论文集. 北京:中国电子材料行业协会经济技术管理部:85~97.

殷德强,汪灵,孔芹,邓苗,李萍,范博文. 2010. 四川沐川黄丹石英砂岩工艺矿物学研究. 矿物岩石,30(1):1~5.

詹建华,王依,陈正国,冯书文,陈军元. 2020. 我国脉石英资源现状分析. 中国非金属矿工业导刊,22(5):1~4.

张大虎. 2016. 以脉石英为原料加工 5N 高纯石英的试验研究. 导师:汪灵. 成都:成都理工大学硕士学位论文:1~78.

张德贤,戴塔根,Rusk B G. 2011. 石英研究进展. 岩石矿物学杂志,30(2):333~341.

张迪,陈意,毛骞,苏斌,贾丽辉,郭顺. 2019. 电子探针分析技术进展及面临的挑战. 岩石学报, 35(1):261~274.

张佳,刘汉彬,李军杰,金贵善,韩娟,张建锋,石晓. 2018. 石英样品 Ar-Ar 定年测试过程中的相关问题及解决方法. 铀矿地质,34(3):33~39.

张凌燕,高惠民,刘理根. 1996. 由高品位脉石英岩制取高纯石英粉试验研究. 玻璃,23(2):6~9.

张佩聪,刘岫峰,李峻峰,邓苗,刘素田. 2012. 高纯石英矿物资源工程研究. 矿物岩石,32(2):38~44.

张研研,张前程,张爱琳,周璐,陈祺,王月. 2018. 伟晶岩型尾矿提纯制备高纯石英粉的工艺研究. 重庆理工大学学报(自然科学),32(9):95~98.

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.

钟乐乐. 2015. 超高纯石英纯化制备及机理研究. 导师:雷绍民. 武汉:武汉理工大学博士学位论文:1~267.

Audétat A, Garbe-Schönberg D, Kronz A, Pettke T, Rusk B, Donovan J J, Lowers H A. 2015. Characterisation of a natural quartz crystal as a reference material for microanalytical determination of Ti, al, Li, Fe, Mn, Ga and Ge. Geostandards and Geoanalytical Research, 39(2):171~184.

Bernet M, Bassett K. 2005. Provenance analysis by single-quartz-grain SEM-CL/optical microscopy. Journal of Sedimentary Research, 75(3):492~500 .

Blatt H. 1987. Oxygen isotopes and the genesis of quartz. Journal of Sedimentary Petrology, 57(2):373~377.

Boggs S, Krinsley D H, Goles G G, Seyedolali A. 2001. Identification of shocked quartz by scanning cathodoluminescence imaging. Meteoritics & Planetary Science, 36(6):783~791.

Bruhn F, Bruckschen P, Meijer J, Stephan A, Richter D K, Veizer J. 1996. Cathodoluminescence investigations and trace-element analysis of quartz by micro-Pixe; implications for diageneticand provenance studies in sandstone. The Canadian Mineralogist, 34(6):1223~1232.

CaoYe, Li Shengrong, Zhang Huafeng, Ao Dan, Li Zhenzhen, Liu Xiaobin. 2010&. Characteristics of cell parameters of pyrite and quartz and their geological significance at Shihu gold deposit in Western Hebei, North China. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 29(2):185~191.

Chen Xiaodan, Chen Zhenyu, Cheng Yanbo, Ye Huishou, Wang Huan.

2011&. Distribution and application of trace elements in hydrothermal quartz: understanding and prospecting. Geological Review,57(5):707~717.

Chen Yanjing, Ni Pei, Fan Hongrui, Pirajno F, Lai Yong, Su Wenchao, Zhang Hui. 2007&. Diagnstic fluid inclusions of different types hydrothermal gold deposits. Acta Petrologica Sinica, 23(9):2085~2108.

Cong Jinyao. 2019&. Study on oreological characteristics and impurity removal processof several pegmatite quartz. Instructor: Wang Weiqing. Mianyang: Master's thesis, Southwest University of Science and Technology:1~69.

Ding Tiping. 1994&. On present state of stable isotope geochemistry. Earth Science Frontier,1(4):191~198.

Ding Yazhuo. 2010&. Investigation on the preparation of high purity quartz from low grade silica. Instructor: Yin Wanzhong. Shenyang: Doctor's thesis, Northeastern University:1~164.

Donovan J J, Lowers H A, Rusk B G. 2011. Improved electron probe microanalysis of trace elements in quartz. American Mineralogist, 96 (2~3):274~282.

Flem B, Larsen R B, Grimstvedt A, Mansfeld J. 2002. In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Chemical Geology,182(2):237 ~247.

Flem B, Müller A. 2012. Insitu analysis of trace elements in quartz using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg: 219~236.

Goldstein J, Newbury D E, Joy D C, Lyman C E, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L, Michael J R. 2003. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Boston: Springer Nature:1~547.

Guo Wenda, Han Yuexin, Zhu Yimin, Liu Qingxia, Li Yanjun. 2019&. Analysis of high-purity quartz sand resources andit's processing technologies. Metal Mine,53(2):22~28.

Götze J, Plötze M, Habermann D. 2001. Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz – a review. Mineral Petrol,71:225~250.

Götze J, Plötze M, Graupner T, Hallbauer D K, Bray C J. 2004. Trace element incorporation into quartza combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(18):3741~3759.

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

Götze J, Möckel R. 2012. Quartz: Deposits, Minoralogy and analytics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg:1~355.

Götze J, Pan Yuanming, Müller A, Kotova E L and Cerin D. 2017. Trace element compositions and defect structures of High-purity quartz from the Southern Ural region, Russia. Minerals,7(189):2 ~19.

He Xianju, Guan Junfang, Chen Zhiqiang, Duan Shutong, Zhang Lingyan. 2017&. Inclusions of vein quartz ore in Xingtai area of Hebei Province. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,36(9): 3070~3074+3081.

Hong Lu, Jin Xiaoning. 2006#. High-purity quartz glass raw materials. In: China Electronic Materials Industry Association, China Architectural Glass and Industrial Glass Association Quartz Glass Committee. Papers of the 4th High-tech Silica Materials and Quartz Products Technology and Market Symposium Collection. Beijing: Economic and Technical Management Department of China Electronic Materials Industry Association: 96~100.

Hou Qinglin, Hou Jingjing, Duan Haiting, Hou Yihui. 2017&. Research on removal hydroxyl in quartz Sand. Chenmical Intermediate, 13 (1):37~38.

Jacamon F, Larsen R B. 2009. Trace element evolution of quartz in the charnockitic Kleivan granite,SW-Norway: The Ge/Ti ratio of quartz as an index of igneous differentiation. Lithos, 107(3~4):281~ 291.

Konstantinos I V, George C, Nikolas P B. 2015. Market of high purity quartz innovative applications. Procedia Economics and Finance,24 (2~4):734~742.

Lan Tingguang, Hu Ruizhong, Fan Hongrui, Bi Xianwu, Tang Yanwen, Zhou Li, Mao Wei, Chen Yinghua. 2017&. Insitu analysis of major and trace elements in fluid inclusion and quartz: LA-ICP-MS method and applications to ore deposits. Acta Petrologica Sinica,33 (10):3239~3262.

Larsen R B, Polve M, Juve G. 2000. Granite pegmatite quartz from Evje-Iveland: Trace element chemistry and implications for the formation of high-purity quartz formation. Norges Geologiske Undersøgelse Bulletin,436:57~65.

Larsen R B, Henderson I, Ihlen P M, Jacamon F. 2004. Distribution and petrogenetic behaviour of trace elements in granitic pegmatite quartz from South Norway. Contributions to Mineralogy and Petrology, 147(5):615~628.

Lei Shaomin, Pei Zhenyu, Zhong Lele, Ma Qiulin, Huang Dongdong, Yang Yayun. 2014&. Study on the technology and mechanism of reverse flotation and hot pressing leaching with vein quartz. Non-Metallic Mines, 37(2):40~43.

Li Bing, Zhou Jianxiong, Zhan Xiuchun. 2011&. Modern instrumental analysis of inorganic multi-elements. Acta Geologica Sinica, 85 (11):1878~1916.

Li Yanhe, Hou Kejun, Wan Defang, Zhang Zengjie, Le Guoliang. 2010&. Formation mechanism of Precambrian banded iron formation and atmosphere and ocean during early stage of the earth. Acta Geologica Sinica,84(9):1359~1373.

Li Yanqing, She Zhenbing, Ma Changqian. 2011&. SEM-CL analysis of quartz and its application in petrology. Advances in Earth Science, 26(3):325~331.

Liu Bingsu. 2016&. Geological and geochemical characteristics and genesis of vein quartz deposit in Luanchuan, Henan Province. Instructor: Zhang Shouting. Beijing: Master's thesis, China University of Geosciences (Beijing):1~68.

Ma Chao, Feng Ansheng, Liu Changmiao, Shao Weihua, Zhao Ping. 2019&. Mineralogical characteristics and progress in processing technology of raw materials of high purity quartz. Conservation and Utilization of Mineral Resources,39(6):48~57.

Ma Wenhui, Zhang Hongwu, WeiKuixian, Guo Songjiang, Wu Jijun, Wu Dandan. 2020#. A preparation method of high purity quartz sand. Yunnan: CN111892059A, 2020-11-06.

Milliken K L, Laubach S E. 2000. Brittle deformation in sandstone diagenesis as revealed by scanned cathodoluminescence imaging with application to characterization of fractured reservoirs. Pagel M V, Barbin P B and Ohnenst et ter D. Cathodoluminescence in Geosciences. Berlin:Springer-Verlag:225~ 244.

Müller A, René M, Behr H J, Kronz A. 2003. Trace elements and cathodoluminescence of igneous quartz in topaz granites from the Hub Stock (Slavkovsk Les Mts. Czech Republic). Mineralogy and Petrology, 79(3):167~191.

Müller A, Ihlen P, Wanvik J E, Flem B. 2007. High-purity quartz mineralisation in kyanite quartzites, Norway. Mineralium Deposita,

42(5):523~535.

Müller A, Müller M K. 2009. Hydrogen speciation and trace element contents of igneous, hydrothermal and metamorphic quartz from Norway. Mineralogical Magazine,73(4):569~583.

Müller A, Wanvik J E, Ihlen P M. 2012. Petrological and chemical characterisation of high-purity quartz deposits with examples from Norway. Mineralogy and Petrology, 65(3):71~118.

Pan Biaokai, Zhang Zhiying, Chen Yonggui, Ning Siyuan, Chen Hourun, Tian binsheng. 2020&. Discussion on geological background and metallogenic regularity of vein quartz in Yangjiang area, Guangdong Province. China Non-Metallic Minerals Industry, 22(5):65~68.

Platias S, Vatalis K I, Charalabidis G. 2013. Innovatite processing techniques for the production of acritical raw material the high purity quartz. Procedia Economics and Finance,5:597~604.

Qiu Huaning, Bai Xiujuan. 2019&. Fluid inclusion $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating technique and its application. Earth Science,44(3):685~697.

Reed S J B. 2005. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. New York: The United States of America by Cambrige:1~190.

Rusk B G, Reed M. 2002. Scanning electron microscope-cathodoluminescence analysis of quartz reveals complex growth histories in veins from the Butte porphyry copper deposit, Montana. Geology,30(8):727~730.

Rusk B G, Lowers H A. Reed M H. 2008. Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent texturesand insights into vein formation. Geology,36(7):547~550.

Sang Haiqing, Qiu Ji, Wang Yinglan. 2001&. Some improvement ^{40}Ar-^{39}Ar step-heating dating technique of quartz and its significance. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,20(4):444~447.

Seyedolali A, Krinsley D H, Boggs S Jr, O'Hara P F, Dypvik H, Goles G G. 1997. Provenance interpretation of quartz by scanning electron microscope-cathodoluminescence fabric. Geology, 250(9): 787~790.

Snook B R. 2014. Towards exploration tools for high purity quartz: An example from the South Norwegian Evje-Iveland pegmatite belt. University of Exeter doctoral dissertation:1~284.

Sun Xiaoming, Xu Li, Zhai Wei, Tang Qian, Liang Yeheng, Liang Jinlong, Zhang Zeming, Shen Kun. 2006&. Noble gases isotopic compositions of fluid inclusions in quartz veins and crystals collected from CCSD and Donghai HP—UHP metamorpgic rocks. Acta Petrologica Sinica,22(7):1999~2008.

Tao Gongyi. 1996&. Determination of liquid compositions in quartz inclusion. Rock and Mineral Analysis,15(2):143~146.

Tian Qingyue. 2017&. Crystal chemical characteristics of vein quartz and its' relationship of making high purity quartz. Instructor: Wang Ling. Chengdu: Master's thesis, Chengdu University of Technology:1~64.

Wang Denghong, Xu Jue, Chen Yuchuan, Li Huaqin, Yu Jinjie. 2003&. Dating on the eclogite-hosted quartz crystal and its significance for tracing the exhumation history of the UHP belt in north Jiangsu Province. Acta Geologica Sinica, 77(4):544~548.

Wang Juan, Chen Yi, Mao Qian, Li Qiuli, Ma Yuguang, Shi Yonghong and Song Chuanzhong. 2017&. Electron microprobe trace element analysis of rutile. Acta Petrologica Sinica,33(6): 1934~1946.

Wang Ling. 2019&. Considerations on strategic non-metallic mineral resources. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 39(6):1~7.

Wang Ling, Li Caixia, Wang Yan, Yin Deqiang. 2011&. China technologies present pf high-purity quartz processing and the development propositions. Mineralogy and Petrology,31(4):110~114.

Wang Ling, Zhang Ke, Li Ping, Yin Deqiang, fan Bowen, Tang Xiaogang. 2012&. A study on the iron occurrence in the quartzose sandstone from Huangdan, Muchuan County, Sichuan Province, China. Acta Mineralogica Sinica, 32(2):183~192.

Wang Ling, Li Caixia, Wang Yan, Xu Jinyong, Duan Jiongran, Dang Chenping. 2013&. Research on and application of the ICP detection technology for the quality of high-purity quartz. Spectroscopy and Spectral Analysis, 33(6):1684~1688.

Wang Ling, Dang Chenping, Li Caixia, Wang Yan, Wei Yuyan, Xia Jinzhuo, Pan Junliang. 2014&. Technology of high-purity quartz in China: status quo and prospect. Earth Science Frontiers,21(5): 267~273.

Wang Min, Bai Xiujuan, Yun Jianbing, Zhao Linghao, Li Yanlin, Wang Zhouyuan, Pu Zhiping, Qiu Huaning. 2016&. $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating of mineralization of Shizhuyuan polymetallic deposit. Geochimica, 45(1):41~51.

Wang Yufen, Liu Liancheng. 2007&. Quartz glass. Beijing: Chemical Industry Press:1~174.

Wang Yunyue, Deng Yufeng, Zhan Jianhua, Yang Zhi, Li Guanghui, Hao Wenjun. 2020#. Discussion on quality evaluation method of vein quartz in Dabieshan area. China Non-Metallic Minerals Industry,22(5):69~74.

Wark D A, Watson E B. 2006. Titaniq: a titanium-in-quartz geothermometer. Contributions to Mineralogy and Petrology,15(6): 743~754.

Wei Yuyan. 2015&. Microstructure and inclusion characteristics of vein quartz and its' relationship of making high purity quartz. Instructor: Wang Ling. Chengdu: Master's thesis, Chengdu University of Technology:1~71.

Wertich V, Leichmann J, Dosbaba M, Götze J. 2018. Multi-stage evolution of Gold-bearing hydrothermal quartz veins at the Mokrsko gold deposit (Czech Republ) based on cathodoluminescence, spectroscopic, and trace elements analyses. Minerals,335(8):3~16.

Wu Xiao, Sun Hongjuan, Peng Tongjiang, Xian Haiyang, La Jide, Ma Jinhai. 2015&. Process mineralogy study and beneficiation test of a vein quartz ore from Qinghai Province. Mining & Metallurgy, 24(2):71~77.

Wu Xiao. 2016&. Selection and evaluation of high purity quartz materials and purification technology research. Instructor: Sun Hongjuan. Mianyang: Master's thesis, Southwest University of Science and Technology:1~106.

Xu Li, Sun Xiaoming, Zhai Wei, Liang Yeheng, Tang Qian, Liang Jinlong, Shen Kun. 2006&. $\delta D \sim \delta^{18}O$ compositions of fluid inclusions in quartz veins of HP—UHP metamorphic rocks from the Chinese continental scientific drilling (CCSD) project and its geological significances. Acta Petrologica sinica, 22(7): 2009~2017.

Yang Jun. 2004#. The relationship between purity and viscosity of high-purity quartz glass. Introduction to Unimin's high-purity quartz sand products. In: China Electronic Materials Industry Association. Papers of the 2nd High-tech Quartz Products and Related Materials Technology and Market Seminar Collection. Beijing: Economic and Technological Management Department of China Electronic Materials Industry Association:85~97.

Yin Deqiang, Wang Ling, Kong Qin, Deng Miao, Li Ping, Fan Bowen. 2010&. Study of process mineralogy on quartzose sandstone of

Huangdan, Muchuan County, Sichuan. Mineralogy and Petrology, 30(1):1~5.

Zhan Jianhua, Wang Yi, Chen Zhengguo, Feng Shuwen, Chen Junyuan. 2020&. Analysis of current situation of vein quartz resources in China. China Non-Metallic Minerals Industry,22(5):1~4.

Zhang Dahu. 2016&. Experimental study of 5N high-purity quartz processing by vein quartz. Instuctor: Wang Ling. Chengdu: Master's thesis, Chengdu University of Technology:1~78.

Zhang Dexian, Dai Tagen and Rusk B G. 2011&. Advances in quartz research. Acta Petrologica et Mineralogica, 30(2): 333~341.

Zhang Di, Chen Yi, Mao Qian, Su Bin, Jia Lihui and Guo Shun. 2019&. Progress and challenge of electron probe microanalysis technique. Acta Petrologica Sinica, 35(1):26~274.

Zhang Jia, Liu Hanbin, Li Junjie, Jin Guishan, Han Juan, Zhang Jianfeng, Shi Xiao. 2018&. Uranium Geology,34(3):33~39.

Zhang Lingyan,Gao Huimin, Liu Ligen. 1996#. Experimental study on preparation of high purity quartz powder from high grade vein quartzite. Glass,23(2):6~9.

Zhang Peicong, Liu Xiufeng, Li Junfeng, Deng Miao, Liu Sutian. 2012&. Study on high-purity quartz mineral resource engineering. Mineralogy and Petrology,32(2):38~44.

Zhang Yanyan, Zhang Qiancheng, Zhang Ailin, Zhou Lu, Chen Qi, Wang Yue. 2018&. Study on the Purification process of high purity quartz powder with pegmatite tailings. Journal of Chongqing University of Technology(Natural Science),32(9):95~98.

Zhang Ye, Chen Peirong. 2010&. Characteristics of granitic pegmatite with High-purity quartz in Spruce Pine region, USA and Altay region of Xinjiang, China. Geological Journal of China Universities, 16(4):426~435.

Zhong Lele. 2015&. Study on purifing preparation and mechanism of ultra-pure quartz. Instrucor: Lei Shaomin. Wuhan: Doctor's thesis, Wuhan University of Technology:1~267.

Review on the research of characteristics and ore deposit genesis of high purity raw quartz

WANG Yunyue[1)], DENG Yufeng[1)], ZHAN Jianhua[2)], YUAN Feng[1)], YANG Zhi[3)], LI Guanghui[2)], HAO Wenjun[2)]

1) *College of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei*,230009;

2) *Anhui Corps, China Geological Exploration Center for Building Materials Industry, Hefei*,230031;

3) 916 *Brigade, Jiangxi Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Jiujiang, Jiangxi*, 332100

Abstract: High purity quartz has an important strategic position and is the basic raw material of high-tech industry. This paper systematically summarizes the characteristics and ore deposit genesis research methods of high purity quartz raw materials. By observing the petrographic characteristics of quartz, analyzing the quantity, size, chemical composition, existing form, distribution state of mineral inclusions and fluid inclusions, as well as the content and occurrence state of SiO_2 and trace impurity elements, the mineralogical characteristics of high purity quartz can be studied; The ore-forming age of high purity raw quartz ore deposit can be calculated by Ar-Ar isotopic dating; Through the H—O isotope test and the analysis of trace elements such as Ti, Al, Ge, Li, etc. the source of ore-forming material of high-purity raw quartz ore deposits can be studied; By analyzing the homogenization temperature, salinity, chemical composition and other characteristics of fluid inclusions and SEM-CL microstructure observation, the mineralization process of high purity raw quartz ore deposit can be studied. On this basis, this paper puts forward relevant suggestions for the development of high purity quartz industry in China.

Keywords: high purity quartz; mineralogical characteristics; ore deposit genesis; test method

Acknowledgements: This study was supported by the Second Xizang(Tibetan) Plateau Scientific Expedition and Research Program(No. 2019QZKK0708), National Natural Sciences Foudation of China (No. U1803113) and the Project of China Geological Survey (No. DD20160058-06)

First author: WANG Yunyue, female, born in 1996, master degree, mainly engaged in mineralogy, petrology and ore deposit geology; Email:17854116499@163.com

Corresponding author: DENG Yufeng, male, born in 1983, doctor, associate professor, mainly engaged in petrology and geochemistry of ore deposits; Email: dyfeng_214@ sina.com

Manuscript received on: 2021-03-06; Accepted on: 2021-08-04; Network published on: 2021-08-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2021.08.033　　**Edited by**: ZHAO Xue, ZHANG Yuxu