

文章编号: 1674-1730(2022)02-0089-05

天然石英激光剥蚀探索研究

赵景宇¹, 张辉², 唐勇², 刘云龙³, 曹静¹

(1. 宿州学院 资源与土木工程学院, 安徽 宿州 234000; 2. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550081;
3. 贵州财经大学, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 包裹体研究对矿床学、地球化学具有重要意义, 人工合成包裹体技术已成为模拟天然包裹体习性和研究流体体系的重要手段。人工合成包裹体通常是通过愈合人工石英单晶裂隙得以实现。然而人工合成石英过于纯净, 激光器无法剥蚀人工石英中所捕获的流体包裹体。因此在研究过程中, 运用天然石英进行人工合成包裹体, 开展天然石英激光剥蚀探索研究, 通过对天然石英开展激光剥蚀探索研究, 得到以下结论: (1) 可以利用 193nmArF 准分子激光剥蚀天然石英样品, 可以利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱测得天然石英样品中主量元素和微量元素含量数据; (2) 利用天然石英合成包裹体中微量元素的数据, 来分析讨论微量元素在不同地质过程中的元素地球化学行为时, 应根据天然石英中原本微量元素含量及其赋存特征合理修正微量元素数据, 进行分析讨论。

关键词: 天然石英; 激光剥蚀; 合成包裹体; 地球化学

中图分类号: P59 文献标识码: A

Laser Denudation of Natural Quartz

ZHAO Jing-yu¹, ZHANG Hui², TANG Yong², LIU Yun-long³, CAO Jing¹

(1. School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou 234000, Anhui;
2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou;
3. Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550081, Guizhou)

Abstract: The study of inclusions is of great significance to ore deposits and geochemistry. The technology of synthetic inclusions has become an important means to simulate the habits of natural inclusions and to study fluid systems. Synthetic inclusions are usually achieved by healing cracks in artificial quartz single crystals. However, the synthetic quartz is too pure for the laser to denudate the fluid inclusions captured in the artificial quartz. Therefore, natural quartz is used to synthesize inclusions. In this paper, the laser denudation of natural quartz is studied. Through the laser denudation of natural quartz, the following conclusions are drawn: first, the natural quartz samples can be denuded by 193 nm ArF excimer laser and the contents of major elements and trace elements in natural quartz samples can be determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry; second, When using the data of trace elements in synthetic inclusions of natural quartz to analyze and discuss the element geochemical behavior of trace elements in different geological processes, the data of trace elements should be reasonably modified according to the content and occurrence characteristics of trace elements in natural quartz.

Key words: natural quartz; laser denudation; synthetic inclusions; geochemistry

流体在成矿作用过程中扮演着重要的角色, 直接影响到成矿元素的来源、迁移过程以及富集沉降^[1], 因此对于成矿流体的研究一直都是矿床学研究的核心内容。运用成矿过程中所捕获的包裹体探

收稿日期: 2020-12-14

基金项目: 安徽省自然科学基金青年项目(2008085QD175); 宿州学院博士科研启动基金项目(2017jb01); 宿州学院科研平台项目(2019ykf01)

作者简介: 赵景宇(1988—), 男, 宁夏石嘴山人, 讲师, 博士, 主要从事地球化学研究。

索成矿流体的物理化学性质是较为普遍和成熟的方法,流体包裹体已成为揭示成矿流体与成矿机制最为直接有力的证据。

Su et al. (2009) 运用成矿过程中所捕获的包裹体取得了杰出的研究成果。对可可托海 3 号稀有金属伟晶岩的研究,卢焕章利用流体-熔融包裹体的研究结果证明 3 号脉的演化过程岩浆分出热液起到了重要作用,且热液的主要组分是 $\text{NaCl-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 流体^[2];朱金初先生通过包裹体的研究指出了 3 号脉各个结构带所形成的温度压力^[3]。Xu et al. (2008) 认为萨热阔布金矿主成矿阶段石英中流体包裹体以液态纯 CO_2 包裹体为主,这样的结果指示着成矿流体的来源可能来自深部地幔,推测成矿过程与晚古生代碰撞造山有关^[4]。岩浆热液矿床密切相关的岩浆挥发分主要是 CO_2 和 Cl,尤以斑岩型 Cu 矿床、斑岩型 Cu-Au 矿床、斑岩型 Cu-Mo 矿床和斑岩型 Mo 矿床中含大量石盐子晶、富/含 CO_2 的流体包裹体共存为特征^[5-8]。Su et al. (2009) 运用电感耦合等离子质谱 LA-ICP-MS 精确测定了流体包裹体组成特征,指出贵州水银洞和丫他金矿床成矿流体性质是贫铁富硫富金的变质流体,其流体来源与晚期燕山造山作用中地壳增厚和进变质作用有关^[9]。

鉴于包裹体研究对矿床学、地球化学有着重要意义,Roedder (1984) 提出利用高温高压设备在已知温度、压力和热液成分的情况下合成流体包裹体。随后在 Bonder 和 Sterner 等的大力提倡和带动下,人工合成包裹体技术已成为模拟天然包裹体习性和研究流体体系的重要手段^[10]。它是利用高温高压设备在已知温度、压力和流体组分的情况下合成气液包裹体,再把这些气液包裹体放在冷热台上进行研究,以实现研究流体性质的目的。人工合成包裹体可以进行流体包裹体形成机理研究、包裹体中流体体系相平衡研究和标定流体包裹体分析设备^[1]。当前随着人工合成流体包裹体研究的不断发展,通过愈合人工石英(水晶)单晶裂隙合成流体包裹体的技术已成为标准的合成技术。

然而在人工石英单晶裂隙合成流体包裹体合成之后的检测过程中遇到了困难,因为人工合成石英过于纯净,缺少致色因子,无法吸收激光,利用 193nm ArF 准分子激光器无法剥蚀人工石英中所捕获的流体包裹体。因此在研究过程中,考虑运用天然石英进行尝试,本文开展天然石英激光剥蚀探索研究。

1 样品准备及实验方法

1.1 样品准备

花岗伟晶岩演化后期会形成纯净的块体石英,本实验样品选取可可托海 3 号伟晶岩脉晚期核部带中的块体石英编号 KKTP-03。可可托海伟晶岩区阿斯道恰地区库吉尔特 19 号脉,结构带划分为:冷凝边、梳状结构发育、粗粒文象、块体微斜长石结构带、石英-白云母结构带、石英核,取其中的块体石英核编号 KJEP-19。可可托海伟晶岩区内无明显矿化伟晶岩,其结构带可分为:文象结构带、块体微斜长石结构带、石英-白云母结构带、石英核,取其中的块体石英核编号 KKTP-106。

将样品磨制成电子探针片后,进行主要化学组成分析测试。

1.2 实验方法

待测样品为石英,其主要成分为 SiO_2 ,激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)对于 Si 元素的检出限为 1000^[11],可测准微量元素,但无法确保得到精确 Si 元素数据;电子探针(EMPA)对于 Si 元素的检出限为 22^[12],但不能满足微量元素的测试要求。为了确保测得数据的可靠和精确,可以 EMPA 测定 Si 元素数据校准与 LA-ICP-MS 测定的 Si 元素数据。

首先在东华理工大学 JXA8100 型电子探针仪上完成样品的测定。其工作条件为:加速电压 15kv,电流 20nA,束斑直径为 $5\mu\text{m}$ 。测试过程中标样选取:Na-钠长石,Ti-金红石,K-透长石,F-萤石,Ca-磷灰石,Cr-氧化铬,Mg-橄榄石,Mn-蔷薇辉石,Cl-硅铍铝钠石,Al-斜长石,Fe-赤铁矿,P-磷灰石,Si-镁铝石榴子石,Zn-闪锌矿。

然后在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室运用 LA-ICP-MS 完成样品的测定。193nmArF 准分子激光剥蚀系统由德国哥廷根 Lamda Physik 公司制造,型号为 GeoLasPro。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)由日本东京安捷伦公司制造,型号为 Agilent 7700x。准分子激光发生器产生的深紫外光束经匀化光路聚焦于电气石表面,能量密度为 $20\text{J}/\text{cm}^2$,束斑直径为 $44\mu\text{m}$,频率为 4Hz,剥蚀气溶胶由氦气送入 ICP-MS 完成测试。

2 实验结果

利用电子探针完成了天然石英样品的主量元素测定,具体数据如表 1 中所示,测试结果显示被测样

品是石英,其主要化学组成为 SiO_2 ,所有样品中 SiO_2 含量平均在 99.70wt% (99.17 ~ 100.19wt%)。样品 KKTP-03 所测 3 个点, SiO_2 平均含量为 99.49wt% (99.17 ~ 99.72wt%); 样品 KJEP-19 所测

2 个点, SiO_2 平均含量为 100.08wt%; 编号 KKTP-106 所测 2 个点, SiO_2 平均含量为 99.62wt%。电子探针精准测定天然石英样品的 SiO_2 含量为利用 LA-ICP-MS 完成样品的测定奠定了基础。

表 1 天然石英主要化学组成 EMPA 分析结果(wt%)

	KKTP-03-1	KKTP-03-2	KKTP-03-3	KJEP-19-1	KJEP-19-2	KKTP-106-1	KKTP-106-2
SiO_2	99.58	99.17	99.72	99.97	100.19	99.48	99.76
TiO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al_2O_3	0.11	0.06	0.07	0.00	0.00	0.00	0.04
Cr_2O_3	0.48	0.47	0.25	0.02	0.01	0.10	0.03
FeO	0.03	0.04	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02
MnO	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
ZnO	0.12	0.06	0.00	0.07	0.00	0.00	0.11
CaO	0.02	0.05	0.03	0.02	0.01	0.00	0.01
Na_2O	0.01	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02
K_2O	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.03
P_2O_5	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02
F	0.00	0.07	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00
Cl	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02
Total	100.39	99.98	100.20	100.11	100.33	99.61	100.05

利用 LA-ICP-MS 完成天然石英样品的剥蚀和测试工作,激光剥蚀后石英薄片上留下了清晰的剥蚀痕迹,如图 1 中所示,波长为 193nmArF 准分子激光能够良好地剥蚀天然石英。样品被剥蚀后,被等离子火焰解离,用氦气以气溶胶的形式送入 ICP-MS 进行测试,其测试结果如表 2 和表 3 中所示。所有被测样品主要化学组成均为 SiO_2 ,所有样品中 SiO_2 含量平均在 99.93wt% (99.85 ~ 99.97wt%),测试结果显示被测样品也均为石英。样品 KKTP-03 所测 5 个点, SiO_2 平均含量为 99.90wt% (99.89 ~ 99.91wt%); 样品 KJEP-19 所测 5 个点, SiO_2 平均含量为 99.93wt% (99.85 ~ 99.97wt%); 编号 KKTP-106 所测 2 个点, SiO_2 平均含量为 99.95wt% (99.93 ~ 99.96wt%)。

3 讨论

石英矿物是极为纯净的矿物之一,它拥有典型的 Si-O 四面体结构,其结构非常稳定, Si^{4+} 很难出现其他的元素取代,这与电子探针测试结果中所显示极高的 SiO_2 含量是一致的。EMPA 对于 Si 元素的检出限为 22^[12],能准确测定天然石英样品的 SiO_2 含量,用 LA-ICP-MS 测的数据与 EMPA 数据进行对比,样品 KKTP-03 的误差为 0.41%; 样品 KJEP-19 的误差为 -0.15%; 编号 KKTP-106 的误差为

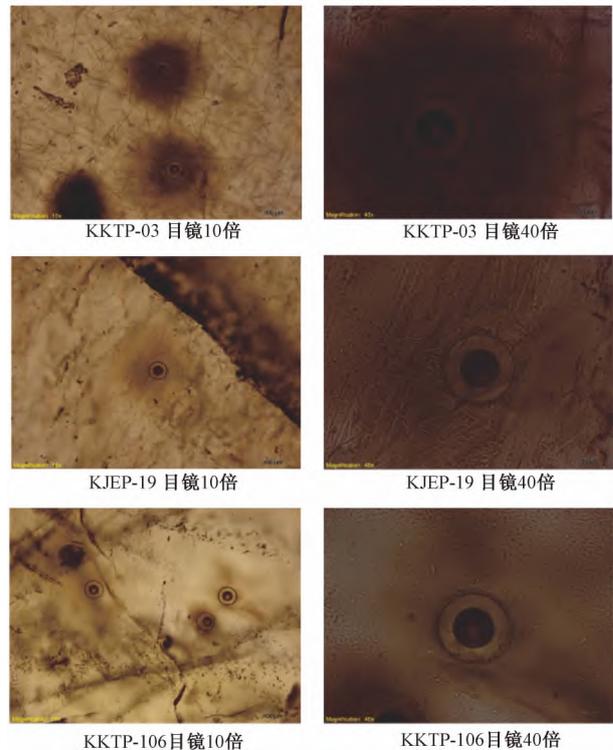


图 1 石英样品激光剥蚀后显微镜下照片

0.33%。误差远小于测试仪器分析过程中的允许误差 2%,因此可以认为 LA-ICP-MS 测得的 SiO_2 含量是精准的,那么也就可以认为 LA-ICP-MS 测得其他主量元素和微量元素含量也是准确的。由此我们可

以得到确定的认知,可以利用 193nmArF 准分子激光剥蚀天然石英样品,可以利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱测得天然石英样品中主量元素和微量元素含量数据。

表 2 天然石英主要化学组成 LA-ICP-MS 分析结果(wt%)

Table with 16 columns (KKTP-03-1 to KKTP-06-5) and 16 rows (SiO2 to P2O5) showing chemical composition data in wt%.

注 “/”:代表低于检出限

表 3 天然石英微量化学组成 LA-ICP-MS 分析结果(ppm)

Table with 16 columns (KKTP-03-1 to KKTP-06-5) and 22 rows (Li to Ba) showing trace element composition data in ppm.

注 “/”:代表低于检出限

实验岩石学、地球化学的研究过程中,通过各种流体包裹体中微量元素的数据,来分析讨论微量元素(Au、Cu、Mo、Pb、Zn、Sn、铂族元素、稀土元素等)在熔体-流体-气体中的分馏和搬运-沉淀机制以及模拟不同地质过程中的元素地球化学行为,因此石英中微量元素数据极为有意义。微量元素出现在石英中通常以单离子替换、离子团替换、电价补偿替换和矿物-流体包裹体的方式存在。Müller et al. (2012) 研究了石

英 LA-ICP-MS 分析数据[13],其统计结果认为石英中微量元素的分布情况,Al、Ti、Na、Ca、K、Li、Fe、Cl、P、B 和 Ge 元素的含量通常大于 1 × 10^-6,Pb、Br、Mn、Rb、Sr、Be、Ba、Zn、As、Ce、Cr、Cs、La、Ga、V、Nd、W、I、Co、Th、U、Ta、Ag、Sc、Sm、Dy、Yb、Eu 和 Hg 元素含量通常会在 1 × 10^-9 到 1 × 10^-6 之间,少量元素 Hf、In、Tb、Lu 和 Au 会少于 1 × 10^-9。我们的样品中 Li、B、Sc、Cr、Cu 含量大于 1 × 10^-6,Be、V、Co、Ni、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、

Zr、Nb、Mo、Sn、Cs、Ba 在 1×10^{-9} 到 1×10^{-6} 之间。我们的样品 KKTP-03、库吉尔特 19 来自花岗伟晶岩稀有金属矿床中的块体石英, KKTP-406 也来自花岗伟晶岩因此具有较高的 Li、B 含量。若运用该天然石英样品来合成包裹体分析花岗岩相关矿床时要注意这些微量元素的影响;若用来进行人工合成流体包裹体中 Cu、Mo、Au、Ag、As、Pt、Sn、W 等元素在斑岩型矿床、浅成低温金矿床中的地球化学行为研究时,相对影响较小。因此可以认为利用天然石英合成包裹体中微量元素的数据来分析讨论微量元素在不同地质过程中的元素地球化学行为时,应根据天然石英中原本微量元素含量及其赋存特征合理修正微量元素数据,再进行分析讨论。

4 结论

通过对天然石英开展激光剥蚀探索研究,得到以下结论:(1)可以利用 193nmArF 准分子激光剥蚀天然石英样品,可以利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱测得天然石英样品中主量元素和微量元素含量数据;(2)利用天然石英合成包裹体中微量元素的数据,来分析讨论微量元素在不同地质过程中的元素地球化学行为时,应根据天然石英中原本微量元素含量及其赋存特征合理修正微量元素数据,再进行分析讨论。

参考文献:

- [1] 倪培,范宏瑞. 丁俊英流体包裹体研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(1): 1-4.
- [2] 卢焕章,王中刚,李院生. 岩浆-流体过渡和阿尔泰山号伟晶岩脉之成因[J]. 矿物学报, 1996, 16(1): 1-7.
- [3] 朱金初,吴长年,刘昌实,等. 新疆阿尔泰山可可海 3 号伟晶岩脉岩浆-热液演化和成因[J]. 高校地质学

报, 2000(1): 40-52.

- [4] Xu J. H., Ding R. F., Xie Y. L., et al. The source of hydrothermal fluids for the Sarekoubu gold deposit in the southern Altai, Xinjiang, China: Evidence from fluid inclusions and geochemistry [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2008, 32: 247-258.
- [5] 陈衍景,倪培,范宏瑞,等. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征[J]. 岩石学报, 2007, 23(9): 2085-2108.
- [6] 陈衍景,李诺. 大陆内部浆控高温热液矿床成矿流体性质及其与岛弧区同类矿床的差异[J]. 岩石学报, 2009, 25(10): 2477-2508.
- [7] 范宏瑞,谢奕汉,郑学正,等. 河南祁雨沟热液角砾岩体型金矿床成矿流体研究[J]. 岩石学报, 2000, 16(4): 559-563.
- [8] Thompson A. B., Aerts M. and Hack A. C. Liquid immiscibility in silicate melts and related systems [J]. Rev. Mineral. Geochem, 2007, 65: 99-127.
- [9] Su W., 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: 73-93.
- [10] Roedder E. Fluid inclusions [M]. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 1984: 644.
- [11] Liu Y. S., Hu Z. C., Gao S., et al. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. Chemical Geology, 2008, 257(1-2): 34-43.
- [12] Dupuis C. and Beaudoin G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types [J]. Mineralium Deposita, 2011, 46: 319-335.
- [13] Müller A., Wanvik J. E. and Ihlen P. M. Petrological and chemical characterisation of high-purity quartz deposits with examples from Norway [J]. Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics, 2012: 71-111.

【责任编辑 赵建萍】