

高纯石英 (SiO₂) 评述 (三): 流体包裹体的分析、活化与分离

林敏^{1,2}, 徐顺秋¹, 刘子源¹, 魏炎¹, 刘斌¹, 孟雨¹, 邱航¹, 雷绍民²

(1. 武汉京东方光电科技有限公司, 湖北 武汉 430040;

2. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 高纯石英著以杂质极少、纯度极高, 现已广泛地应用于光纤通信、光伏、航空航天、半导体显示等高新技术产业。流体包裹体, 一种来源于原生成矿流体, 或是在后期地质作用中被石英捕获的流体, 是石英中典型的流体杂质; 特别是一些被包裹于石英晶体中的微小气、液包裹体, 很难有效地被常规的选矿技术分离。本文详细地阐述了高纯石英中流体包裹体的基本特性, 对流体包裹体的活化与分离技术现状进行概述; 基于近年来我国高纯石英基础理论研究进展, 并对我国高纯石英基础理论研究提出科学建议。

关键词: 高纯石英; 流体包裹体; 活化与分离; 理论研究

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.005

中图分类号: TD985; P619.23+5 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 06-0026-04

高纯石英因其良好的光学特性、极低的杂质含量、极佳的热稳定性及耐腐蚀性, 被广泛应用于光纤通信、光伏、航空航天、半导体显示等高新技术产业^[1]。流体包裹体, 石英中常见、典型的流体杂质, 是 CO₂、H₂O 等小分子、碱金属和 Si-OH 杂质的重要来源^[2]。国内外以往的研究大多关注于长石、云母、含铁脉石矿物的去除, 缺乏对流体包裹体活化与分离技术与基础研究的关注^[3-4]。为促进我国高纯石英制备技术发展, 本文深入探索了石英中流体杂质的分离与活化机制, 为高纯石英基础理论研究提供了指导性意见。

1 流体包裹体

流体包裹体是保留在岩石中能够反映岩石形成条件和地质过程, 提供整个地质历史时期中地壳和上地幔发育及相互作用的唯一古流体^[5]。透明石英矿物中广泛分布固、液、气混合相的流体包裹体。其中, 固相主要为 NaCl、CaCl₂、KCl 等无机盐类矿物, 液相主要含有 H₂O 以及一些溶解的无机盐, 气相成分主要为 H₂O、CO₂、N₂、SO₂、

SO₃、CH₄ 等小分子, 这些混合流体是影响石英砂品质的重要杂质来源^[6]。

2 分析与测试方法

光学显微镜-激光拉曼光谱 (PL-Raman)、电子显微镜-能谱 (SEM/EMP-EDS)、热爆裂-电感耦合等离子光/质谱技术、热解气相色谱/质谱法是目前分析流体包裹体成分与分布的主要技术手段。

Lin 等^[1]认为光学显微镜分析是目前研究流体包裹体分布的重要且高效的手段。其利用生物显微镜对石英流体包裹体中子矿物岩盐 (NaCl) 的赋存状态进行了详细研究, 查明了子矿物是伟晶岩石英碱金属杂质的重要来源, 为流体包裹体的活化与分离研究提供了重要依据。利用光学显微镜鉴定子矿物时, 流体包裹体中连晶子矿物的结晶形态也不是总呈现出完美的立方体结构, 其受到包裹体内部微小气相在闭区间内做无规则-假布朗运动的影响。

流体包裹体激光拉曼光谱分析主要受到样

收稿日期: 2020-08-28

作者简介: 林敏 (1993-), 男, 工程师, 长期从事高纯石英、TFT-LCD 半导体显示基础材料领域。

品、荧光、同位素、光化学反应、水溶性物质信号弱、气相水及水合物、子矿物等因素的影响^[7]。由于用来进行定量分析的拉曼散射截面参数明显受到压力影响，加上峰面积计算不规范化使得目前的流体包裹体激光拉曼光谱分析结果多数局限于定性分析或半定量分析阶段^[7]。

Yuan等^[8]利用光学显微镜研究了两种石英砂中流体包裹体的分布，并结合激光拉曼光谱分析了两种石英砂流体包裹体的成分，利用拉曼位移给出了包裹体分析的定性结果：气-液两相流体包裹体气相成分为CO₂，液相成分为H₂O，为石英砂的浮选机理研究提供了依据。

电子显微镜，例如电子探针、扫描电子显微镜，结合能谱技术已经被广泛应用于成分分析领域。Lin等^[1]利用电子探针-能谱技术对石英中固-液-气三相流体包裹体成分进行了分析，确定了子矿物的主要成分为NaCl、KCl，为该型石英矿的Na源研究提供了重要依据。流体包裹体中的微量Na源包括立方岩盐、溶解在液相中的Na和无晶型的NaCl。因此，Na元素去除率被认为是从石英中分离流体包裹体时分离效率评价的关键指标。

电感耦合等离子体光/质谱法（ICP-OES/MS）是近年来兴起的微量元素含量分析方法，却是现阶段高纯/超高纯石英领域的入门级方法。ICP-OES/MS技术应用于石英流体包裹体分离效率评价需要两个前提：1）流体包裹体中有特征金属元素；2）在主矿物石英与流体分离后，确保有效的流体回收率。

Lin等^[1]在已有热爆裂-声学测试^[9-10]研究基础上首次完整提出了热爆裂-水浸-电感耦合等离子体光谱结合技术，并将其首次应用到石英砂中流体包裹体分离效率定量评价中；详细揭示了石英中流体包裹体的分离过程与机制，认为900℃是流体包裹体爆裂的关键温度，利用数据拟合揭示了流体杂质是在爆裂后的已有迁移通道基础上通过溶解-扩散作用得以分离。

热爆裂-水浸-电感耦合等离子体光谱结合技术对一些不含矿物盐的流体包裹体（H₂O-CO₂/N₂/SO₂/SO₃/CH₄）效果不大。热解气相色谱仪/质谱仪（PY-GC/MS）是研究煅烧过程中小分子（H₂O、CO₂、N₂、SO₂、SO₃、CH₄）的临界释放温度的常用方法。该临界温度可被认为是石英在煅烧过程

中流体包裹体的释放温度，因为小分子被包裹在石英流体包裹体中^[10]。与热爆裂-水浸-电感耦合等离子体光谱结合技术相似，该方法对从石英中分离流体包裹体具有直接的指导意义。

因此，通过结合包括光学显微镜-激光拉曼光谱（PL-Raman）、电子显微镜-能谱（SEM/EMP-EDS）、热爆裂-电感耦合等离子体光/质谱仪、热解气相色谱/质谱仪在内的不同分析仪器的优点，可以详细探讨常见石英矿石中主要流体杂质的赋存情况。更重要的是，凸显高纯石英工艺矿物学的系统研究对石英加工具有重要意义。

现有大部分研究对石英流体包裹体的量化分离关注较少，仅通过参考前任研究成果或基于热爆裂-声学测试获取爆裂温度导致目前流体包裹体分离几乎没有量化机理评价，这也是石英流体包裹体分离机理研究鲜见于报端的重要原因。

3 活化与分离技术

焙烧/煅烧是目前通行的活化与去除流体包裹体的主流方法^[11]。一般而言，700℃被认为是大多数流体包裹体的爆裂温度，这是因为以往的热爆裂-声学测试研究表明：几乎所有的流体包裹体在700℃时均因升温、膨胀而热爆裂。

热爆裂-声学测试法是测量不透明矿物中流体包裹体的爆裂温度的一种重要技术，该方法利用录音机记录不同温度下流体包裹体的爆裂频率，以确定活化流体杂质的临界温度^[10]。然而，以往的研究表明，石英在573℃左右的相变作用可以明显地触发流体包裹体的爆裂^[9]。因此，在600~700℃焙烧/煅烧可以有效地去除石英颗粒表层的流体包裹体，但只能激活石英颗粒内部的流体包裹体，使这部分流体杂质仅扩散到依旧封闭的石英裂缝中，从而实现再平衡^[9]。

因此，石英中流体包裹体的活化温度可以通过热爆裂-声学测试法来获得，但仪器记录的却不是流体包裹体被释放的临界温度。简单来说，石英主矿物在600~700℃煅烧时，声学仪器可以记录到热爆裂声音，但并不意味着在后续的石英洗涤过程中，流体包裹体包含NaCl等杂质能够有效分离。

研究表明^[1]，在900℃而不是700℃煅烧能有效地去除石英中的流体包裹体。在室温至

700℃ 的加热过程中, 石英相变会引起流体包裹体的减少^[1, 12]; 煅烧过程中由于 α 石英向 β -石英转变而造成的石英密度损失以微裂纹的形式体现, 深层流体包裹体在 β -石英稳定场中重新平衡, 而没有从石英中去除。

热爆裂-水浸-电感耦合等离子光谱结合技术, 即利用超纯水浸出不同温度煅烧后的石英砂, 然后用 ICP (OES 或 MS) 技术对浸出液进行分析, 以计算流体包裹体中典型元素 (Na、Ca、Mg 等) 的分离效率; 根据较佳分离效率, 得到 900℃ 的较佳煅烧温度, 并能反映流体包裹体的实际释放温度。因此, 通过热爆裂-水浸-电感耦合等离子光谱结合技术可以准确地确定阳离子含量和临界温度。

在 870℃ 左右, β -石英和 β -磷石英之间的相变对去除微米级和纳米级流体包裹体具有更加重要意义。因为 β -石英向 β -磷石英转变时, 因微裂纹引起的石英密度变化更大, 在相变过程中释放流体包裹体的活化能大大降低, 这也是 900℃ 煅烧能有效地去除石英中的流体包裹体的根本原因。此外, 微小的流体包裹体获得了足够的能量来打破 Si-O-Si 键壁垒。更重要的是, 通过控制煅烧温度, 在 β -石英和 β -磷石英之间的实现重复相变, 可以促进微米级和纳米级流体包裹体的一系列热爆裂。对于一些聚集性的流体包裹体, 高温煅烧有助于形成更多的迁移通道; 通过化学浸出等手段进一步去除迁移通道中残留的流体杂质。

微波辅助加温爆裂技术也是近年来兴起的新流体包裹体分离技术^[12]。刘泰荣^[12]首次将微波辅助技术应用于石英砂的流体包裹体分离, 其将微波作为“体热源”, 研究了石英砂在微波场中加热至不同温度时对气液包裹体的去除影响, 建立了气液包裹体一元纯水体体系热爆裂模型; 石英砂在微波场中加热至 600℃、900℃ 时, 样品中的气液包裹体含量急剧下降; 最后采用微波后再酸洗的工艺进一步去除石英砂中气液包裹体及主要的杂质离子。

微波辅助加温爆裂技术实质上是改变了体热源, 利用微波选择性地加热流体包裹体, 实现流体包裹体的爆裂。需要注意的是, 微波辅助加温对 Si-O-Si 键的削弱有限, 对次生、假次生流体包裹体的分离可能有效, 对高品质石英中微小原生

包裹体的分离效果还需持续关注。

破碎与磨矿工艺也是暴露、去除流体包裹体的常见方法。Yuan 等^[8]认为经破碎与磨矿后的石英砂表面充分暴露有各类流体包裹体坑洞, 具有较高流体包裹体丰度的石英更有可能与 Fe^{3+} 充分结合; 利用十二烷基磺酸钠捕收从而实现较高水平的浮选回收率; 研究表明, 石英表面与 Fe^{3+} 之间的吸附是一个化学吸附过程, 这与可能与石英砂表面来源于流体包裹体的 Si-OH 有关。

破碎与磨矿工艺能够一定程度上选择性暴露次生、假次生流体包裹体, 利用浮选直接分离整个石英颗粒, 或利用水/酸浸出分离表面杂质。但这些工艺对高品质石英中微小原生包裹体的选择性低。

4 理论研究方向

高品质石英中微米、纳米级原生流体包裹体的分析、活化与分离是高纯石英基础研究的重点内容。今后的研究应多聚焦于: 1) 利用光学显微镜-激光拉曼光谱 (PL-Raman)、电子显微镜-能谱 (SEM/EMP-EDS)、热爆裂-电感耦合等离子光/质谱技术、热解气相色谱/质谱法等技术对石英中流体包裹体进行系统的工艺矿物学研究; 2) 利用 900℃ 热爆裂或重复相变 (870℃)-热爆裂结合浸出技术来活化与分离高品质石英中微米、纳米级原生流体包裹体, 并建立相变热活化流体包裹体分离基础理论。

参考文献:

- [1] Lin M, Pei Z Y, Liu Y Y, et al. High-efficiency trace Na extraction from crystal quartz ore used for fused silica—A pretreatment technology[J]. Journal of Mineral Metallurgy and Materials, 2017(24):1086.
- [2] 申保磊, 郑水林, 张殿潮. 高纯石英砂发展现状与趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012(5):4-6.
SHEN B L, ZHENG S L, ZHANG D C. Development status and trend of high-purity quartz sand[J]. China Non-Metallic Mineral Industry Guide, 2012(5):4-6.
- [3] 潘国璋. 电光源用石英玻璃的现状-低羟基石英管的研究与生产[J]. 灯与照明, 2003, 27(1):7-9.
PAN G Z. Current status of quartz glass for electric light sources-research and production of low hydroxyl quartz tubes[J]. Lamps & Lighting, 2003, 27(1):7-9.

- [4] PEI Z, LIN M, MENG Y, et al. Efficient separation of trace muscovite within the surface/interface of quartz grains from a hydrothermal deposit by oxidizing calcination and catalytic pressure leaching[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2018.
- [5] 卢焕章, 郭迪江. 流体包裹体研究的进展和方向[J]. *地质论评*, 2000(4):51-58.
- LU H Z, GUO D J. Progress and direction of fluid inclusion research[J]. *Geological Review*, 2000(4):51-58.
- [6] 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, 2014.
- ZHAO D. Research on the preparation of high-purity quartz sand by removing tiny gas-liquid inclusions[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [7] 陈勇, Burke E A J. 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):93-103.
- CHEN Y, Burke E A J. Principles, methods, existing problems and future research directions of laser Raman spectroscopy analysis of fluid inclusions[J]. *Geological Review*, 2009(6):93-103.
- [8] YUAN Y R, ZHANG L Y, GUAN J F, et al. Contribution on fluid inclusion abundance to activation of quartz flotation[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018(3): 981-991.
- [9] Schmidt-Mumm A. Low frequency acoustic emission from quartz upon heating from 90 to 610°C[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1991, 17(6):545-553.
- [10] ZHU H P, WANG L J, LIU J M. Determination of quadrupole mass spectrometer for gaseous composition of fluid inclusion from different mineralization stages[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2003, 19(2):314-318.
- [11] LIN M, LEI S, PEI Z, et al. Application of hydrometallurgy techniques in quartz processing and purification: A review[J]. *Metallurgical Research and Technology*, 2018, 115(3):303.
- [12] 刘泰荣. 酸浸辅助微波场去除石英砂中气液包裹体的研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2015.
- LIU T R. Study on the removal of gas-liquid inclusions in quartz sand by acid leaching assisted microwave field [D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2015.

Review for High-purity Quartz (SiO₂) (Part III): Analysis, Activation and Separation of Fluid Inclusions

Lin Min^{1,2}, Xu Shunqiu¹, Liu Ziyuan¹, Wei Yan¹, Liu Bin¹, Meng Yu¹, Qiu Hang¹, Lei Shaomin²
(1. Wuhan BOE Optoelectronics Technology Co., Ltd., Wuhan, Hubei, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: High-purity quartz, famous for low impurities and high purity, has been widely used in optical fiber communication, photovoltaic, aerospace, semiconductor display and other high-tech industries. Fluid inclusions, either derived from primary ore-forming fluids or captured by quartz in late geological actions, are typical fluid impurities in crystal quartz. In particular, some small gas and liquid inclusions encapsulated in quartz crystals are difficult to be separated effectively by conventional mineral processing techniques. In this paper, the basic characteristics of fluid inclusions in high purity quartz are described in detail, and the current status of fluid inclusions activation and separation technology is summarized. Based on the research progress of the basic theory of high-purity quartz in China in recent years, some scientific suggestions on the basic theory of high-purity quartz in China are put forward.

Keywords: High-purity quartz; Fluid inclusion; Activation and separation; Fundamental research