An illustration at the top of the book cover depicts an industrial landscape with various structures including tall chimneys, a bridge, and buildings, rendered in a stylized, woodcut-like manner.

工業礦物原料叢書

硫

Э.М. 杜加里斯卡婭著

地質出版社

6026

工 業 矿 物 学 教 材

硫

王 德 山 主 编

中 国 科 学 出 版 社

統一書號：15038·659

定 价：0.18 元

105.6

工业矿物原料丛书

硫

Э. М. 杜加里斯卡娅 著

郑久志 译 过永康 校

地质出版社

1959年北京出版

本書是根据苏联地質部矿物原料研究所主編的“对矿物原料之質量方面的工业要求丛书”(Требования промышленности к качеству минерального сырья)(为簡便起見,我們簡称“工业矿物原料丛书”)第四十七册“硫”(Выпуск 47, сера)譯出的。苏联杜加里斯卡娅(Э. М. Тукальская)著,苏联国立地質書籍出版社(Госгеолыиздат)1948年出版。由郭久志同志翻譯,过永康校。

工业矿物原料丛书第45号

硫

著者	杜加里斯卡娅
譯者	郭久志
出版者	地質出版社

北京宣武門外永光寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可證出字第955号

发行者	新华書店
印刷者	地質出版社印刷厂

北京安定門外六鋪炕40号

印数(京)1—5500册	1959年4月北京第1版
开本31"×43"1/32	1959年4月第1次印刷
字数26,000	印张1 ² / ₁₆
定价(10)0.18元	

目 录

一、总論及性質.....	5
二、硫矿床和硫矿石的类型.....	7
三、苏联和国外主要硫矿床簡述.....	12
四、硫矿石的开采和初步加工.....	15
五、硫矿石和精矿的技术加工.....	18
六、矿石質量要求.....	23
七、由其他含硫原料里提取元素硫.....	24
八、硫的应用及其技术要求.....	26
九、質量試驗.....	32
十、最重要的經濟資料.....	34
参考文献.....	38

CAA 40/05

原 序

这套叢書的任务，是为了帮助地質工作者对于矿物原料質量进行評價。针对这个任务，本叢書主要是叙述各个工业部門对各种矿物原料及其加工产品所提出来的技术要求。

書中所列述的技术定額均附有說明及技术根据，这就大大地便于了解各种指标的作用及意义。

本書对地質学、矿物学、技术样品的取样、加工、选矿、經济学以及野外試驗及實驗室試驗等問題，也都約略談到。

这样，野外地質工作者就有可能从一本小冊子中找到有关他們在勘探某种矿产时，有关工业評價上有許多极重要的实际問題的答案。

本叢書拟分冊出版，共分六十冊，其中有五十冊叙述最重要的矿产，其余十冊是对于根据工业上不同的用途而分类的各种矿物原料的綜合性的叙述。例如磨料、填料、陶瓷原料、光学矿物等。

这样的小冊子还是初次編印出版，無論是在国内或国外的文献中，都沒有类似的出版物，書中可能有遺漏、錯誤、含混及其他疏忽的地方。編輯部要求所有的讀者对于每一冊書提出自己的批評和希望。我們將非常感謝，并在再版时很好地考虑这些意見。

本手冊系苏联地質部委托全苏矿物原料研究所編写而成。

一、总論及性質

硫是自然界中分布很廣的一种元素。根据 B. H. 維尔納茨基的材料，按其在地壳能观察到部分的分布程度，占第十三位，与 Cl、C、Ti、P、F 一起列为第三个十进位組的元素。在沉积壳物質成分中硫的价值不断增加。

高度的同質多晶現象是硫的特征。除分布最廣的斜方 α -硫之外，硫还有六种同質多晶的变种（据某些作者的意見，甚至达十种之多），大部分是属于單斜（ β -A. γ -硫）、三斜、三方晶系的結晶变种。也常遇到硫的非晶質变形（也可用人工方法制取）；某些研究家也还发现过液体硫。所有这些在特殊自然条件下形成的变种，有时根据外形和性質极易区别。但是所有这些变种在正常溫度和正常压力下极难保存，而且很快变成 α -硫。 α -硫是硫的唯一典型的和不变形狀的硫，也是我們在下文中所应叙述的。

硫經常形成外形完美的錐狀和楔狀結晶体^①。間或見到双晶。結晶体經常聚集成結核、晶簇和晶刷。硫一般呈致密物質存在，呈泉华狀、球狀和腎狀集合体，以及鐘乳石狀，石筍狀、皮壳狀，被膜狀，风化物狀和土質堆积狀。硫的解理不完全，晶体断面为貝壳狀，致密体的断面不平。硬度1.5—2.5。性脆（由于导热性不良，手的溫度也可使它断裂）。比重2—2.1。顏色为特有的灰黃、草黃、密黃、淺紅、淺黃褐、土灰至黑色。暗色的硫是与它能溶解地瀝青的性質有关。条痕为弱淺黃色。断面处为脂肪光泽，晶面为金剛光

① 有时所見到的（例如在刻东附近）硫的片狀或氈狀生成物，根据 β -硫的結晶形状判断，是 α -硫的副象。

澤。折射和重折射高； $N_m = 2.04$ ； $N_g - N_p = 0.287 - 0.30$ 。

硫是不良导电体，摩擦时帶負电。加热到 95° 时，轉为 β -硫（体积增大），在 $114-119^\circ$ 时熔化。容易燃燒，并放出特殊气味的亞硫酸酐（部分甚至分离出硫酸酐）。

自然硫的化学成分一般很純，所遇的混入物有 Se（达 5.18% 的硒硫黄）、Te、As 間或有 Ti，通常有泥質、碳酸鹽、硫酸鹽、有机質矿物質点和液体包裹物（ $NaCl$ 、 $CaCl_2$ 和 Na_2SO_4 ）的机械混合物，硫能溶于二硫化碳、苯、三氯甲烷、苛性碱中； HNO_3 和王水能使硫氧化成 H_2SO_4 。

硫的主要鑑別特征为：顏色、脂肪光泽、脆度、可燃性（气味）。最通常的伴生矿物有：石膏、方解石、文石、鈉明矾石、重晶石、天青石和蛋白石。

制取元素硫的来源有以下几种：（1）自然硫（硫矿石）；（2）硫化物：（a）金属硫化物的矿石，（b）工业煤气里的硫化化合物，（c）天然硫酸鹽，（d）煤里的硫。

含其他矿物質的自然硫很少見，并且自然硫的分布受一定区域的控制，即自然硫的生成受必須的气候、地質和生物条件的控制。（地球上共有六个主要含硫地区：地中海、德克薩斯-路易斯安納 [Техас-луизианский]、安迪科 [Ан-дийский]、中亞細亞，中伏尔加河和远东）。

元素硫的工业制取主要是以硫矿石为基础。其他各种来源在某种程度上均为輔助性的，只有在沒有足够的大型自然硫工业矿床的国家里才起决定性的意义。这些輔助来源中，硫化物矿石居首位，硫化物矿床在許多国家中分布都很廣，此外，工业煤气的使用在工业高度发达的国家里也开始起着頗大的作用。

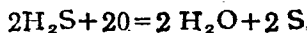
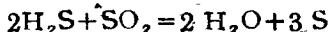
二、硫矿床和硫矿石的类型

硫矿床类型

自然硫矿床的成因是多种多样的。由于下列因素形成的矿床具有最大的意义：（1）火山活动；（2）硫化物和硫酸盐的地表分解；（3）在微生物参与下或不参与下，碳化氢使硫酸盐（主要是石膏）还原；（4）硫细菌和其它有机物的活动作用。

火山类型矿床——无论是由于熔化了硫呈熔岩流状由火山口直接喷出，或是（经常）硫由气体相分离出— H_2S 和 SO_2 ，都是在火山活动喷硫期生成的。

生成硫的反应可以下式表示：



正如戴聶斯（O. Дейнес）所说，如果 H_2S 和 CO_2 进入水的凝結区域（必在大压下），即生成 H_2SO_3 分子。在高压和水临界温度以下时，亚硫酸重新分解，生成 H_2S 、 S 和 H_2O 。此时，硫能与水再起反应而生成 H_2S 和 H_2SO_3 ，它们可做为制取連多硫酸的原始产物。連多硫酸在 1000° 时分解，生成硫和硫酸。所形成的硫沿着火山的斜坡流动，复盖周围的岩石，充填空洞和裂隙。

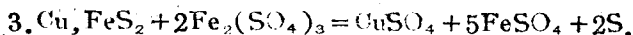
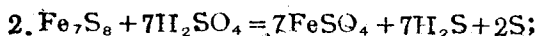
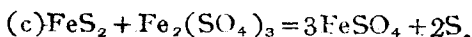
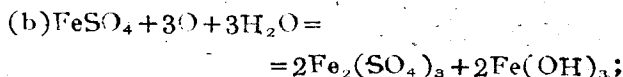
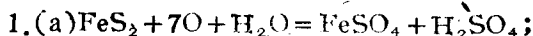
火山硫含有少量的硒和碲。硫的沉淀伴随有雄黄、雌黄和由于 SO_2 作用于围岩所生成的产物——钠明矾石和其它硫酸盐。这种类型矿床的硫不仅直接在火山口附近发现，而且在包围火山的火山渣堤里也有，因为喷气孔和硫质喷气孔可以

影响在距离火山口很远的距离。

日本、智利的矿床和南美、亚洲、美国的某些矿床是属于具有工业意义的火山类型的矿床。

与硫化物和硫酸盐分解有关的矿床——某些硫化物（黄铁矿、白铁矿、磁黄铁矿、方铅矿、黄铜矿等）于地表风化带，可以在水、氧和碳酸甚至细菌的作用下发生分解，而分离出硫化氢和游离硫。

下列反应式可做为这种类型作用的例子：

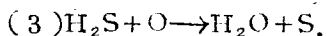
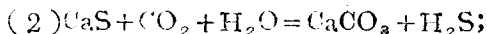
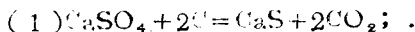


例如乌拉尔的盖什德姆（Кыштымский）和别列佐夫（Березовский）地区的矿床就属于这一类型，它们是黄铁矿分解生成的。

与沉积岩层中的硫酸盐还原有关的矿床——最大型的硫矿床是属于这一类型。

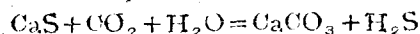
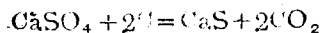
这种矿床里自然硫的聚集是分两个过程进行的——硫化氢的生成及其分解。

对这种成因类型的矿床，特别是对硫化氢的生成，存在各种不同的观点。根据其中一个来看（罗塞斯、比绍弗、格费尔、乌克兰斯基，米罗波尔斯基等），硫化氢生成的过程是纯化学的。碳作用于硫酸钙生成CaS和CO₂；与水作用它们可生成CaCO₃和H₂S。H₂S在氧的作用下分离出硫，其反应过程如下：



永远与硫伴生的地瀝青是碳的来源。可是，后来的研究者曾确定，上列反应过程只有在700—1000°之間的高温下才能进行，这就否定了在地壳上部生成硫的可能性，也就是否定了在地壳上实际上生成硫矿床的可能。化学理論拥护者M. A. 烏克朗斯基发表了自己的見解：上述反应在有接触剂存在的較高压力条件下和当溫度頗低（近似50°）时，是能够进行的。

另一个学說認為硫化氢是在細菌参与下，在海和瀉湖盆地里进行的生物化学作用形成的（安徒魯索夫、維尔納茨斯基、薩莫依洛夫、布罗溫、达洛夫）。現在多数学者都采用硫化氢的生物化学生成假說。在富含有机物質溶液里存在的細菌，能够使硫酸鹽还原成硫化氢。在这种情况下，有机化合物的碳被細菌氧化。这种氧化作用是靠細菌所吸取的氧来进行的，同时使水中溶解的金属硫酸鹽分解。其过程和前一种情况下的反应一样：

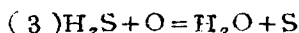
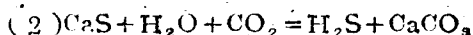
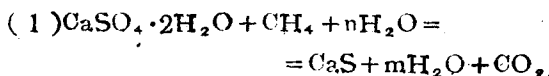


生成的方解石呈細粉末狀沉淀在底部，而硫化氢則溶解于水中。細菌还原硫酸鹽生成 H_2S 的这种作用，可以由与石油矿床伴生的地下水的观察，以及石油本身所发生的作用所証实。这种作用的发现对了解硫矿床的成因有很大意义，因为它可以使我們作出关于硫化氢在溶解的硫酸鹽和地瀝青的地下水循环条件下有可能形成的結論。

当硫化氢上升于盆地的自由水（свободные воды）里

时，硫化氢即氧化，同时生成胶体粉末状的硫。这种硫即沉淀于盆地底部或其边缘。硫化氢的氧化作用是在氧有些不足的条件下去进行的，因为多余的氧可以使硫酸生成。

硫酸盐（主要是石膏）分解而析出硫化氢，也可以在碳化氢、含氮化合物、氢等的影响下形成，此时所进行的反应系统地可列于下：



看来，在形成硫化氢和以后形成硫的过程中细菌起着很大的作用。

与“盐丘”有带的矿床在沉积——硫酸盐类型的矿床中占着特殊的地位。这种具有巨大工业意义的盐丘矿床仅发现于美国的郭尔弗（Голф）地区（路易斯安纳与德克萨斯州）。

现将已发现的美国盐丘矿床的“帽”的剖面列于下（1）硬石膏带，（2）过渡带（石灰岩—石膏—硬石膏带）；（3）石灰岩带或“复盖石灰岩”（“Кроющий известняк”）。

硫主要富集在第二带中，此带通常称为“硫盐丘帽”。其厚度为20—25公尺，产于200—300公尺深处，硫的含量在0—50%之间。美国学者们认为盐丘“帽”内的硫是由于石油中的碳氢化合物作用于硫酸盐而生成的。

苏联在成因方面与郭尔弗地区类似的盐丘，已查明存在于乌拉尔-爱姆滨（Урало-Эмбенском）油田地区。该区的盐株产在各种不同的深度，而其中只有某些露出地表。盐株

和郭尔弗地区一样亦有“帽”，此帽为硬石膏、石膏組成，而有时亦为碳酸鹽类岩石組成。許多鹽丘里均有大量硫化氢的聚集，并发现有硫，但其聚集沒有工业意义。

与石油和气体碳氢化合物伴隨着的上述鹽侵入体，在德国、羅馬尼亞、阿拉伯和其他某些国家中均有发现。

純生物生成的矿床——在停滯和富含生物的水、軟泥、沼泽、土壤中的某些沉积作用下，由純生物化学方式可以生成硫：（1）当有机物殘骸、蛋白質和其他含硫物質腐爛时，就游离出呈气体硫化氢的硫；（2）靠生命活动和在硫化氢介質中非常发育的硫細菌的死亡。硫細菌是硫的巨大来源，某些水藻、菌类等也是这硫的来源。硫在有机物中的交替作用研究得还不够。

有机物成因的硫聚集可能有共生的和后生的两种，这說明硫在構造、溶液循环、硫被石油溶解和帶走等等方面的影响下由原生矿层里的迁移。

世界上所有最大的矿床都是属于沉积类型的。国外，如意大利（西西里島）、西班牙、法国、南斯拉夫、希腊和波蘭最富的矿床是属此类型。苏联中亞細亞含硫盆地（加烏尔达克、卡拉庫姆、紹尔苏）的硫矿石最富的矿床是这一类型，而克木里的切庫尔-格亞什（Чекур-Кояшь）矿床和伏尔加河附近的沃金斯克（Водинский）、阿列克塞耶夫斯克（Алексеевский）等矿床也是这一类型的。

与矿泉沉积有关的矿床，一般規模不大，并不具工业价值，苏联的馬哈奇卡拉城（Махач-Кала）附近的一些規模不大的矿床是这一类型的。

硫 矿 石 类 型

按化学和矿物成分而言，多样性变化是硫矿石的特征。

(1) 火山类型矿床的矿石见有以下几种:

(a) 結晶硫, 充填空洞和裂隙, 有时很純, 而有时被火山灰和灰尘弄脏 (南美);

(b) 被硫浸染的粘土和沙子。这些岩石局部出露地表, 而局部又被岩流、火山灰复盖层或被火山碎屑物質掩盖 (日本、秘魯)。

(2) 沉积成因的矿石, 据 A. B. 达諾夫的資料, 可分为下列諸类型:

(a) 砂質硫矿石——被硫所膠結的砂子, 并沿岩层的裂隙逸出純硫;

(b) 砂質砂質矿石——被硫、局部被二氧化矽膠結的硫化砂岩;

(c) 泥質硫矿石——含有細粒硫包裹体的細沉积粘土;

(d) 泥灰質硫矿石——含有細粒硫包裹体的各种泥灰岩; 有时硫呈小細脉狀产于空洞和裂隙內。这些矿石經常与硫一起含有呈薄膜狀或充填空洞狀的方解石和石膏結晶;

(e) 碳酸鹽硫矿石——含有硫浸染体的石灰岩, 呈晶洞細脉狀, 有时与方解石和石膏同时存在;

(f) 石膏硫矿石——矿石的基質为石膏, 硫在石膏里呈分散状态或致密聚集狀存在, 与其一起存在的还有粗晶質的硫。

三、苏联和国外主要硫矿床簡述

只有三个可称为具有大型硫矿床的国家——苏联、美国

和意大利。其余国家的硫矿床没有较大的工业意义，在最好的情况下仅能满足地方开采的需要。

美国具有大型富有世界意义的硫矿床，其产量占世界硫生产的三分之二以上。

开采硫的主要来源是上述位于德克萨斯和路易基安纳州的盐丘类型的最富矿床。在这里矿床以弗拉什法 (Метод Фраша) 开采，此种方法在下文中详述。这些矿床是美国制硫工业最大的原料基地。岩石中硫的含量为20—70%。

意大利的自然硫工业矿床主要位于西西里岛和亚平宁山半岛南部，分佈面积广大是这些矿床的特点。硫聚集体生在上第三纪沉积层中，在其底部为含石膏和石盐的粘土层，其上产有板状砂藻土层，厚约100公尺，再上是含粘土和石灰岩的硫-石膏矿层，其厚为100—150公尺。矿石呈层状产出，厚为1—2公尺，有时达30公尺。矿层与脉石呈互层，亦有矿株和矿巢。矿石为生在泥灰质石灰岩里的土状硫。泥灰质石灰岩通常含有地沥青、致密地沥青、石油和气体碳氢化合物，而最常含有石膏，次生矿物见有方解石、天青石和重晶石。矿石里硫的含量为8—25%，局部增至50%。

含硫低于40%的矿石似为含硫石灰岩，而高于40%者，称为硫矿石。但甚至矿石含硫量不低于12%者，则认为是具工业价值的。一般开采的是含硫量在20—30%之间的矿石。

西班牙的矿床亦是属于意大利含硫盆地的矿床，在这里，硫也是生在第三纪泥灰岩里，矿石里硫的平均含量为15%。

法国、波兰、南斯拉夫和希腊有规模不大的沉积类型矿床，没有较大的工业价值。近年来，在巴勒斯坦开始开采硫矿床。

在苏联、硫的工业矿床都集中在中亞細亞、中伏尔加河流域、远东和克里木。在中亞細亞約有40处硫矿床。

加烏尔达克矿床位于加烏尔达克山脉西坡。矿床是生在石膏层的下部层位中，局部生在石膏层与石灰岩的接触帶中。含硫层位是暗色破碎硫化石灰岩和未被硫化的石膏的互层。硫矿层为透鏡狀、层狀，有时为巢狀，它們被較貧的矿化地段分割开。由于存在有地氈青物質使石灰岩和泥質灰質岩石被染成暗色。

紹尔苏硫矿床生在各种不同的上白堊紀和始新統灰質和泥灰質岩层中，甚至亦生在第四紀沉积层里。硫呈細脉和矿巢穿插致密泥灰岩。在泥灰岩轉为灰質岩石的局部地点，硫很均匀地浸染岩石。按成分和構造，矿石类型分为泥灰質、礫質和灰質三种。

卡拉庫姆岩群 (группа) 生在卡拉庫姆高地的殘山上，其底部是由薩尔馬泥灰岩和粘土层構成，而上部則由上新統砂泥質岩层組成。矿石呈巢狀或层狀产在淺灰色松軟砂質岩石中，矿石是被硫膠結的細粒石英砂，有时砂子为非晶質的二氧化矽膠結。硫的構造是隱晶質的，但有时沿裂隙沉积成良好的硫結晶。

欽莫尔塔什克 (Ченгтр-Ташский) 矿床，本矿床是由第四紀、第三紀和白堊紀的沉积岩構成。有兩個含硫层位，其中一层生于始新統岩层里，而另一层是生在石膏层頂板內的石灰岩夾层中。在第一层里，硫化現象是生在褐紅色粘土层之下的藍色泥灰岩中和藍色泥灰岩之下的泥灰質石灰岩中。第二层的硫化不均匀，硫矿层为透鏡狀。硫是褐色含地氈青質的硫。

在伏尔加河流域約有二十个硫矿床，其中最具有工业价值