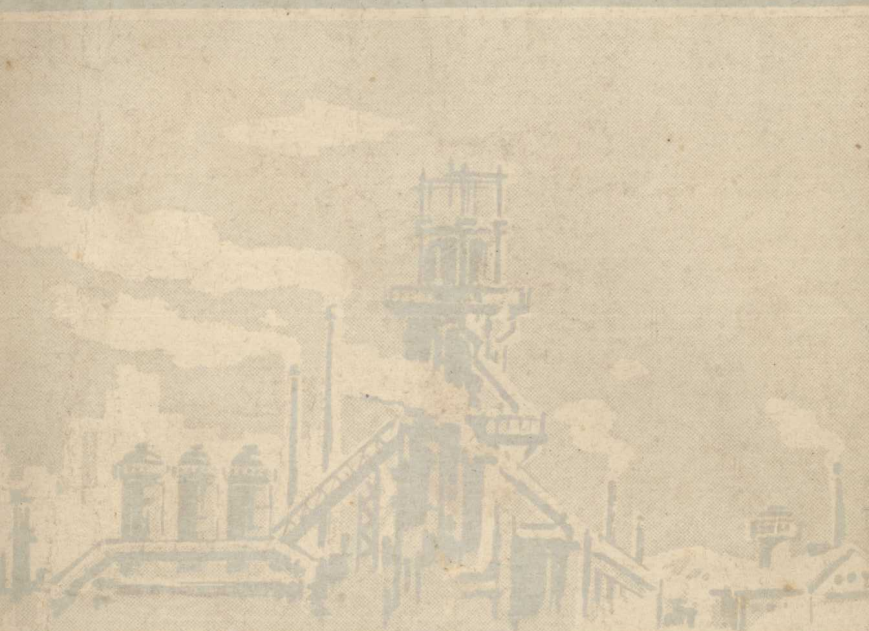


工业矿物原料丛书



苏联全苏矿物原料研究所編

螢石

李沛生譯

中国工业出版社

工业矿物原料丛书

螢石

苏联全苏矿物原料研究所編

李沛生譯



中国工业出版社

本书为苏联全苏矿物原料研究所編的矿物原料丛书第八分册螢石的第二版。内容包括有螢石的性质、成分、矿床工业类型、选矿方法及技术条件、采样方法、质量鑑定等。本书可供从事普查勘探工作的地质人員及院校师生参考。

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЫ НЕДР СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
ТРЕБОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
К КАЧЕСТВУ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
СПРАВОЧНИК ДЛЯ ГЕОЛОГОВ
ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ
(переработанное)
ВЫПУСК

8

ПЛАВИКОВЫЙ ШПАТ
(Флюорит)

Автор выпуска А. И. Шерешевский

Научный редактор Ю. Л. Черноуситов

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЕ НЕДР
МОСКВА 1960

* * *

工业矿物原料丛书
螢石
李沛生 譯

*

地质部地质书刊編輯部編輯 (北京西四羊市大街地质部院内)

中国工业出版社出版 (北京修门路10号)

(北京市書刊出版事業許可證出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张 $1^{9/16}$ ·字数 29,000

1962年10月北京第一版·1962年10月北京第一次印刷

印数0001—676·定价 (10-6) 0.23元

*

統一书号: 15165·1853(地质-190)

第二版原序

以“工业矿物原料丛书”这个总名称出版的地质人员参考书，是由全苏矿物原料研究所主编，并且由国立地质书籍出版社出版的。这套丛书第一版的编写和发行大约是10年以前的事情了。

对这套丛书的需要量很大，很快就销售一空。为了满足地质人员的要求，全苏矿物原料研究所已经根据苏联和国外科学技术的新成就着手丛书第二版的编写工作。写作大纲仍然与以前相同。

在丛书中将要简单扼要地阐明矿产的性质和应用范围、矿物成分、矿床类型、工业矿石类型和初步加工方法以及对工业矿石的技术要求（标准、主管机关的技术条件、生产实践的資料等等）、样品和标本的野外研究方法、表示该采矿工业部门发展动态和当前状况的最重要经济資料。

丛书将针对每一种矿产分册出版，篇幅从1到3印张。总计大约有50册。

本丛书第二版各册的编号，不管出版时间的先后，一律保持第一版的顺序。

目 录

第二版原序.....	1
一、氟元素的性质.....	3
二、螢石的特性、成分和性质.....	5
三、矿床工业类型.....	8
四、螢石原料的选矿方法.....	14
五、螢石的工业利用范围及其技术要求.....	17
六、螢石原料的采样及质量試驗.....	32
七、资本主义国家螢石工业簡介.....	36
参考文献.....	44

一、氟元素的性质

氟是元素周期表中第七族化学元素。它的原子序数为9，原子量为19.00，分子量为38.0，属于卤素族。天然氟是由一个稳定的同位素 F^{19} 组成的。用人工方法可获得氟的4个放射性同位素，具有下列衰变期： F^{17} —66秒， F^{18} —112分， F^{20} —10.7秒， F^{21} —5秒。

在通常条件下，氟为淡白-黄色的气体，有特殊的强烈的气味。氟呈液体状态时为淡黄色。气体氟的密度在空气中为1.311；液体氟的密度为1.108克/厘米³（在沸点时）；氟的熔点为218°，沸点为187.99°；临界温度为129°；临界压力为55大气压。

氟的原子与电子具有很大的共同性，即牢固地吸引着电子，形成氟的负离子。所以氟与其他元素不同，在它的化合物中只有负一价的。

在所有的卤素中， F^{1-} 的离子半径极小(1.33 Å)。正如A.Γ. 别捷赫琴所指出的那样[4]，这种情况在形成氟的天然化合物时起着重要的作用，并且影响天然氟化物的稳定性及其物理和化学性质。阴离子 F^{1-} 只与轻金属化合。这是因为地壳中大部分氟与Ca部分的与Al、Si、B有关(复化合物)。重金属氟化物形成的矿物尚未见到。氟化物的熔点及沸点比重金属卤素高，比在水中的溶解度低(表1)。氟很有毒。吸了浓氟是特别危险的。氟滴到皮肤上能引起复合烫伤和化学烧伤。

氟在地壳中的分布，各位作者估计的数值是由0.025到0.10% (重量值)。A. E. 费尔斯曼认为地壳中氟的含量为

0.08% (重量值) 或0.07% (原子值) [40]。

表1 温度18°时卤素在水中的溶解度
(在海水中一升饱和溶液) [4]

阴离子	阳离子							
	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Pb ²⁺
F	0.11	1.06	12.4	0.02	0.03	0.001	0.03	0.008
Cl	13.1	5.42	3.9	5.1	5.4	3.0	1.7	0.05
Br	12.6	6.9	4.6	4.6	5.2	3.4	2.9	0.02
I	8.5	8.1	6.0	4.1	4.8	3.9	3.8	0.02

根据A. П. 文諾格拉多夫的資料[6], 氟的平均含量: 在地壳中为 6.6×10^{-2} , 在超基性岩中为 1×10^{-2} , 在基性岩中为 3.7×10^{-2} , 在中性岩(閃长岩、安山岩)中为 5×10^{-2} , 在酸性岩中为 8×10^{-2} , 在沉积岩(粘土、頁岩)中为 $5 \times 10^{-2}\%$ (重量值)。

由于氟的化学性质非常活泼, 在自然界中未发现呈游离状态的氟。在含氟的矿物中, 螢石 CaF_2 、磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$

$(\text{F}, \text{Cl})_2$ 和冰晶石 Na_3AlF_6 具有最大的意义。在許多少見的矿物中也含有氟。在各种云母中含有很多的氟, 特別在鋰云母和鉄鋰云母中, 而在黑云母、白云母和金云母中較少 [7, 11, 53]。

在天然水、植物和动物有机体中, 在火山瓦斯和土壤中也含有少量氟的化合物 (約为0.02%)。

應該指出, 氟具有下列地球化学特点: 在岩浆作用时, 对氟大量富集沒有創造有利的条件。大量的氟呈揮发化合物与金属一起参与气成作用, 又过渡为热水溶液。在气成-热

液形成物中氟大量高度的富集呈 CaF_2 、部分呈 Al 的氟化物出現。然而，在外生条件下，形成大量的氯化物和碘化物，却沒見到氟化物的大量富集。在海水中氟的含量据測定数量极少——总計約为 0.8 克/米^3 。可是，在地壳中 75% 的氯和 90% 的碘在海水中集中。氟在海水中的含量很少，是因为 F 在岩石风化作用中，当从岩石中游离出来时，由于与 Ca 在化学上的共同性，呈难溶的 CaF_2 化合物从溶液中沉淀出来，并残留在大陆沉积物中。

二、螢石的特性、成分和性质

螢石（氟石）为卤素族矿物，其化学成分为 CaF_2 ，含 51.33% 鈣和 48.67% 氟。呈类质同象混合物出現时，有时含有 Cl。其他杂质中應該指出的有瀝青物质、 Fe_2O_3 、鈾、稀土元素、氦。

在螢石的結晶格架中，鈣离子位于大立方体晶面的尖端和中心，氟离子位于最小立方体的中心，决定鈣离子分布的大立方体就是由这些小立方体組成的。每一个鈣离子被 8 个氟离子圍繞着，而每一个氟离子又被 4 个鈣离子包围。象这样的結構称为螢石結構。

螢石成分中的主要变化是 Y 的加入代替 Ca。这就促使氟进入到在晶子中心的 6 个鈣离子之間的結晶空隙中，以便引起原子价的补偿。

螢石为等軸晶系結晶；呈六八面体对称形式；空間群 $O_h^s = \text{Fm}3\text{m}$ $a_0 = 5.450$ 。螢石形成等軸晶体，很少形成八面体和十二面体。除了 (100)、(111) 和 (110) 晶面外，有时还有 (210)、(421) 等晶面。立方体的晶面通常是平

滑的和有光泽的。八面体的晶面是不平的和无光泽的。立方体的晶面有时有拼花地板的花紋。經常見到双晶(111)。大部分螢石呈粗大的和細粒晶体出現。它具有致密的和土状的集合体，很少呈柱状、纖維状或球状集合体。解理极完全，特别是八面体。在大多数情况下，脆的晶体在加热时裂开。断口为平面貝状到参差状是不平的。硬度按莫氏硬度計为4。比重为3.18，鈮螢石为3.3—3.6[11]。熔点为1360°。玻璃光泽，在块状变种中由有光泽到无光泽的。用吹管分析时螢石放在吹管前面即裂开和发光，当溫度达1270°时，沿着稜輕微地溶解。

純螢石为无色的，含水透明体，很少見到。在一般情况下，矿物往往染有色彩和强度不同的紫色、綠色、玫瑰-黄色和乳白色。很少見到砖紅色和紫黑色的。顏色由于各种不同的原因可以变化。例如，由于加热，由于鐳光綫、阴极射綫、爱克司光綫和紫外綫的影响，以及压力作用。

螢石的某些变种是根据在輕微加热时的发光現象，或者在太阳光照耀下，或者利用紫外綫照射发现的。在阴极射綫中发出紫色并带有浅藍-綠色的光。

螢石的折光率 $N_{1.432}-1.437$ 。鈮螢石 $N_{1.443}-1.457$ [11]。

螢石具有反磁性和不导电性。螢石的化学成分列于表2內。

在螢石中經常見有利用光譜分析发现的鋇、鐳、鈰、鐳、鐳、釷和其他稀土元素。

螢石的某些变种，在加热时放散出不良的气味。气味是由其中有机物质的杂质决定的。在螢石中經常見有被气体、水或有机质液体所充填的小空洞。

螢石在水中实际上是不溶解的。只有在浓硫酸中才完全溶解，并放散出HF。硝酸和盐酸对它的作用比較微弱。

在螢石变种中必須加以叙述的有：

鈮螢石。在鈮螢石中部分鈣被鈮所交替。其中有时有銻（表2中的4和5的分析結果）。其顏色为黃色、褐色、紫色，有时为蓝色。比重、硬度和屈折率比普通螢石稍大一些。

表 2 苏联和外国矿床中螢石的化学成分

化 合 物	1	2	3	4	5
Ca	51.25	51.43	51.26	—	—
CaO	—	—	—	54.89	50.00
F	49.53	48.95	49.63	[45.54]	[25.45]
SiO ₂	0.09	缺	缺	—	—
Al ₂ O ₃	0.03	0.04	0.39	—	—
Fe ₂ O ₃	0.01	0.02	0.12	—	—
Y ₂ O ₃	—	—	—	17.35	8.10
Ce ₂ O ₃	—	—	—	1.68	16.45
H ₂ O	0.07	缺	0.04	—	—
烧失量	0.07	—	0.01	—	—
其他	—	—	—	1.04	—
相当F ₂ 的負氧	—	—	—	19.17	—
	101.05	100.44	101.45	101.33	100.00

1~3为苏联矿床中的螢石。1—暗紫色的，2—浅綠色的，3—无色的。H. A. 斯莫利雅尼諾夫的分析結果。4~5为外国矿床中的螢石。4—洪德赫尔門矿床中的鈮螢石（挪威），5—法隆矿床中的銻鈮螢石（？）（瑞典）[11]。

某些研究者还划分出銻鈮矿，但是这种矿物大概也是鈮螢石。

綠螢石（пиросмарагд）在加热时发出翠綠色的光。

土状螢石。为沉积形成的粉末状、細粒的螢石变种；具有淡白、紫綠色的色彩。土状螢石的小夹层和集合体賦在白云岩化石灰岩中。土状螢石沒有工业价值。

三、矿床工业类型

成因

螢石的形成条件是极其多种多样的。成因的划分是根据岩浆作用的不同阶段进行的。螢石产于岩浆岩、伟晶岩、气成物和由深成热液到低溫热液形成的岩体中；也見于海相沉积物中（土状螢石），在这里它的形成与汽水溶液有关。曾发现在矿石中存在少量螢石的自然硫沉积矿床。

但是，所有的具有独立意义的工业螢石矿床，只有热液类型的和与侵入岩浆作用有关的。与噴出岩有关的矿床还未发现。

与深成热液螢石伴生的矿物有：黄晶、綠柱石、錫石、黑鎢矿、鋰云母；与低溫热液螢石伴生的矿物有重金属硫化物、辰砂、輝銻矿、方解石和高岭石。

矿体矿物成分与围岩之間的直接关系通常沒有見到〔14〕。

矿床形态

螢石矿床按形态可分为脉状、层状和不規則状的。

大多数螢石矿床属于脉状的。苏联外貝加尔和中亚細亚矿床，以及美国伊利諾斯州、肯塔基州和犹他州的許多矿床和科罗拉多州、新墨西哥州、內华达等州的某些矿床就是这样的矿床。属于这一类型的还有比尤林半島（新法溫得林

德)、捷尔比什尔和杜尔加姆矿床(英国)、加尔茨、巴瓦里、丘林基和什瓦尔茨瓦里德(德国)的許多矿床,以及南非联邦智里斯帕尔矿床和其他国家的許多矿床。

矿脉呈简单的或带有許多分枝的复杂脉状。矿脉一般呈急傾斜。螢石矿体的脉形是受矿体产出的构造断层所控制。

层状螢石矿床在构造上是看出在背斜褶皱中,实际上是鞍状矿脉。属于这一类型的有:伊利諾斯州克福因奥尔克巨大层状矿床(美国)、捷尔比什尔部分矿床(英国)、馬立克地区的許多矿床(南非联邦)和其他地区的矿床。在苏联也发现了这一类型的矿床。

除了充填在鞍部和靠近背斜鞍部的层状矿层以外,通常还見有矿囊、矿巢、透鏡体、急傾斜的柱状和脉状矿体,它們好似层状矿层的根部。

属于不規則类型的矿床为受矿化作用的岩体。它們为弯曲不大的矿巢、透鏡体、矿囊等。其分布沒有明显的規律性。它們是由含鈣岩石交代的結果形成的,或者充填到这种岩石的淋濾空洞中形成的。在东西伯利亚已发现了这一类型矿床。該类型矿床除了光学用螢石矿床以外,一般不进行开采,因为它們的儲量不大,并在开采时会造成很大的困难。

矿体的矿物成分

按矿石的矿物成分和加工的工艺特点,工业螢石矿床可以分为以下几个类型:

石英—螢石类型。石英和部份玉髓呈夹层和脉状出現,它們占矿体总体积可达40—50%。与少数和重晶石、碳酸盐和硫化物伴生。

硫化物—螢石类型。与石英—螢石类型不同的是含有重

金属硫化物。鉛和鋅的含量已达到工业品位。

碳酸盐—螢石类型。方解石的含量可达30%以上，有少量的石英。呈方鉛矿和閃鋅矿出現的硫化物具有工业意义。該类型矿床分布极广。灰岩中含有細浸染的螢石，浸染状矿石是該类型矿床变种之一。

重晶石—螢石类型。重晶石的含量不等，由10到40%以上。二氧化硅呈石英和玉髓出現。在該类型矿床中見有硫化物——黃鉄矿、方鉛矿、閃鋅矿，有时它們可达到工业富集。

重晶石—石英—螢石类型。与上述类型不同之点是含有方解石。

含鉄矿物的螢石—重晶石类型。除了螢石和重晶石以外，含有鉄矿物——赤鉄矿和菱鉄矿。

錫—螢石类型。已发现錫—鎢—螢石类型，錫石—电气石—螢石类型。

硅酸盐—螢石类型。

方解石—硅酸盐—螢石类型。

在最后两个类型的矿床中見有云母（鋰云母、黑鱗云母、白云母）、磷灰石、硅鋁石、閃鋅矿、毒砂、石英、电气石。在某些矿床的矿石中，发现可能由交代作用形成的碳酸盐杂质。在有益組份中除了氟以外，有鋁和鋰。

銻—汞—螢石类型。該类型的特点是含有螢石、石英及銻和汞的硫化物。

鈾—螢石类型。为矿脉，很少呈筒状矿体出現。由石英、碳酸盐、黑云母和通常浸染在螢石中的瀝青鈾矿組成。

除此之外，螢石还見于鎢—鉬、稀有金属、鉄矿等矿床中。

也发现“光学螢石”的小型矿床。这种螢石的特点是具

有完全的透明度和純度。光学螢石的晶体也同普通螢石在一起存在，但是其数量很少。

矿物成分不同的矿体可能存在于同一个矿床中。不仅如此，在同一个矿体中，矿石的矿物成分实际上也有变化，特别是随着深度的加深。

与螢石伴生的有益组份

重晶石。通常很少見到。在德国的一些矿床中，它和螢石一起开采。

鉛、鋅和銅的硫化物。經常与螢石伴生。在螢石矿床中，它們的富集程度很低，只有在个别的地段，硫化物才能作为順便开采的对象。例如，在伊利諾斯州和肯塔基州（美国）和德国的某些矿床中，就提出方鉛矿和閃鋅矿。在英国，几乎在所有的螢石矿床中，过去都开采鉛，而螢石以后从废石堆中选取[16]。

銻和汞矿物。在这些矿物与螢石伴生的矿床中，在开采銻和汞时，順便开采螢石。在墨西哥的圣路易彼多西州，就在受类似矿化作用的矿床中开采螢石[16]。

鉍矿物。为綠柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 、金綠宝石 $\text{Al}_2[\text{BeO}_4]$ 、硅鉍石 $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$ 、日光榴石 $(\text{Mn}, \text{Fe})_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$ 、鉍鎂晶石 $\text{MgAl}_4\text{BeO}_8$ 、сянхуалит $\text{Ca}[\text{BeSiO}_4] \cdot \text{Li}(\text{OH}, \text{F})$ 等。这些矿物經常与在碳酸盐和超基性岩石中分布的、成分复杂的矿床中的螢石伴生[9]。

氟碳鈣鉍矿和氟碳鉍矿（稀土元素的氟碳酸盐）。与氟碳鈣鉍矿 $\text{Ce}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ 共生的螢石見于在成因上与霞石正长岩有关的矿床中。螢石是在开采氟碳鈣鉍矿时順便开采[16]。

在許多稀土元素矿床中广泛分布着螢石，而螢石往往含有一定量的稀土元素。在热液作用中稀土元素与氟的关系具有这样的特点，在个别的矿床中可以看到稀土元素与氟的含量之間的直接关系。在某些矿床中，氟碳鈰矿 CeCO_3F 的数量已达 5—15% (美国加利福尼亚州的馬溫琴—巴斯) [9]。

鈰矿物。主要为瀝青鈰矿与它伴生的有鉛的硫化物。

鉄。在稀土元素矿床中除了螢石以外，有大量的含鉄矿物：菱鉄矿、鉄白云石、磁鉄矿或赤鉄矿存在。根据是否有菱鉄矿或磁鉄矿（含赤鉄矿）存在，該类型矿床可分为氟碳鈰矿—螢石—菱鉄矿矿床和氟碳鈰矿—螢石—赤鉄矿矿床。在一些同类的矿床中，鉄的含量可高达成为巨大的鉄矿床的程度 [9]。

在一系列螢石矿床中，在个别情况下，发现有黄鉄矿、金，特别是通常与方鉛矿有关的銀，以及黄晶、錫石、黑錫矿和含鋰云母。

围 岩

螢石矿床的围岩有各种各样的火成岩、碎屑—沉积岩和沉积岩 [14]。

火成岩（花崗岩、花崗岩类、玢岩）。在火成岩中产出的螢石矿床，在大多数情况下，厚度比較稳定，因为围岩实际上沒有遭到交代作用。

碎屑—沉积岩。属于这种岩石的有由长石砂岩和頁岩組成的沉积岩系。在这种岩系中产出的螢石矿床，厚度是不固定的。因为长石砂岩易受交代作用，而頁岩对交代作用几乎沒有反应，除此之外，粗粒和中粒砂岩在遭到断层作用时，比粘結的和致密的頁岩易于破坏，形成对含矿溶液流动有利

的比較大的裂隙和破碎帶。

沉积岩。在极大程度上受到交代作用的碳酸盐岩石便在其中赋存的矿体成为形状复杂的矿巢、透鏡体和各种外形的矿柱。在被頁岩复盖的灰岩产出的背斜（穹窿）构造中螢石矿体在灰岩和頁岩之間形成穹窿。

矿石的组织（构造和结构）

对螢石矿石來說，块状、带状、結核—貝壳状、角砾状、浸染状和其他构造是常見的构造。按矿石中顆粒度的性质，可以看到由粗粒結晶到細粒結晶的整个过渡現象[16]。

块状矿石通常为粗粒結晶的，主要存在于灰岩中产出的矿床中。这种矿石分布不广，在典型的脉状矿床中更不发育。按质量这种矿石属于高品級的。

矿石的带状构造大部分与粗粒相配合。矿石带状的特点表现为：一方面，由螢石和它的伴生矿物組成的条带成互相；另一方面，螢石本身染有不同顏色的条带成互层。带状矿石由于脉石矿物在比較好的、单独的条带內連續沉积，可以采用手选，对碎块矿石配合淘洗和挑选。

結核—貝壳状矿石。在一个矿床中，由螢石柱状晶体的集合体組成的結核，直径达1—1.5米，全部构成工业矿石。具有这种构造的矿石易于选矿。例如，采用手选就可以获得完全滿足黑色冶金所要求的精矿。碎块螢石达30—40%时，应采用其他方法选矿。

角砾状和似角砾状矿石。广泛分布于螢石矿床中，見有被螢石胶結的围岩角砾和碎屑及胶結物为螢石和它的伴生矿物的矿石。不論粗粒的或細粒的两者都存在。角砾状矿石的选矿，由于組成矿物的細小連晶，只有在粉碎以后才能进

行。

浸染状矿石。是交代围岩形成的。这种矿石对在灰岩中产出的矿床具有特殊的代表性。浸染状矿石具有巨大的储量，但是它们的质量是不同的。

工业矿石中 CaF_2 的含量

实际經驗証明，只有那些矿石中含 CaF_2 不少于30%的螢石矿床，才有独立的实际意义。較貧的矿石只有在特別有利的条件下（储量极大，易于选矿，当地可以消費，而且对原料的质量沒有特殊的严格要求，特別有利的地理位置等），才可以利用。但是，如果在开采螢石的同时，从矿石中可以順便提出其他的貴重金屬，換句話說，在原料綜合利用的条件下，螢石的含量才可以大大地降低。在这种情况下，对这种綜合矿石的标准应根据每一具体情况特別規定。

H. C. 拉夫洛維契[14]按矿石中 CaF_2 的含量，將螢石矿石提出下列分类：貧矿——由30到40%，中等矿——由40到60%，富矿——由60到85%。

四、螢石原料的选矿方法

为了获得符合于消費者提出的技术要求的螢石，螢石矿石通常必須选矿。合理的选矿方法是根据矿石的矿物成分、矿石中各种矿物的浸染特性、矿石的块度及有益矿物的含量来确定。

螢石矿石的选矿方法有手选、跳选、重悬浮液分离、浮选、靜电分离。

手选。手选法在开采螢石呈大块存在的富矿时采用。这