

萤石的研究现状及其地质学意义

张紫桐

桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林
Email: 799511766@qq.com

收稿日期: 2021年3月15日; 录用日期: 2021年4月16日; 发布日期: 2021年4月23日

摘要

随着世界氟化工的快速发展, 氟化工行业以其产品具有高性能、高附加值而被誉为“黄金产业”。作为一种重要的非金属矿产资源, 主要成分为 CaF_2 的萤石成为工业上提取氟的主要来源, 萤石丰富的色彩, 强大的发光性使其在宝石市场也占据一定的地位。从上世纪40年代开始, 各路学者便展开了对萤石矿床的深入研究, 到如今我国多个省市都发现了许多大小不一的萤石矿床, 由于各地的地貌差异萤石矿的成因和种类也各不相同。本文先简要论述了萤石的宝石学特征、颜色成因、世界产地分布及其在实际生活中的用途, 初步介绍了萤石矿选方法, 萤石在世界上的产地众多, 我国作为全球萤石产量最多的国家之一, 本文通过结合前人文献总结出我国产出的三类主要萤石矿产类型——沉积改造型、热液充填型和伴生型, 再以河南萤石矿产、内蒙古萤石矿产和湖南萤石矿产研究了萤石矿床的分布地区, 成矿期, 成矿类型, 最后结合全文分析了我国萤石矿产的研究现状及延伸出相关地质学意义以及萤石矿产的发展。

关键词

萤石, 氟, 矿产类型, 研究现状, 地质学意义

The Research Status of Fluorite and Its Geological Significance

Zitong Zhang

College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi
Email: 799511766@qq.com

Received: Mar. 15th, 2021; accepted: Apr. 16th, 2021; published: Apr. 23rd, 2021

Abstract

With the rapid development of the world's fluorine chemical industry, the fluorine chemical industry is known as the "golden industry" for its high performance and high added value. As an important non-metallic mineral resource, fluorite, which is mainly composed of CaF_2 , has become

the main source of industrial fluorine extraction. The rich color of fluorite and its strong luminosity make it occupy a certain position in the gem market. Since the 1940s, scholars from various fields have carried out in-depth research on fluorite deposits. Many fluorite deposits of different sizes have been discovered in many provinces and cities in China. Due to the differences in geomorphology, the genesis of fluorite deposits and the types are also different. This paper briefly discusses the gemological characteristics, color genesis, distribution of world origin and its use in real life. The fluorite ore mining method is introduced. The fluorite is produced in the world. China is a global fluorite. One of the countries with the highest output, this paper summarizes the three main types of fluorite minerals produced in China by combining the predecessor literature—sedimentary transformation type, hydrothermal filling type and associated type, followed by Henan fluorite mineral and Inner Mongolia fluorite. Minerals and Hunan fluorite minerals have studied the distribution area of fluorite deposits, metallogenic period, metallogenic types, and finally combined with the full text to analyze the research status of fluorite minerals in China and extend the relevant geological significance and the development of fluorite minerals.

Keywords

Fluorite, Fluorine, Mineral Type, Research Status, Geological Significance

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

萤石，又称氟石，化学成分为 CaF_2 ，晶体属等轴晶系的卤化物矿物。萤石解理完全，易沿解理面破裂成八面体小块。其晶体常呈立方体、八面体或立方体的穿插双晶，集合体呈粒状或块状。条痕白色，玻璃光泽，透明至不透明，摩氏硬度 4，比重 3.18。如果把萤石放到紫外线荧光灯下光照，它会发出美丽的荧光。

萤石是工业上氟元素的主要来源，是世界上 20 几种重要的非金属矿物原料之一。它广泛应用于冶金、炼铝、玻璃、陶瓷水泥、化学工业。纯净无色透明的萤石可作为光学材料，色泽艳丽的萤石亦可作为宝玉石和工艺美术雕刻原料。

1.1. 颜色成因

萤石颜色多样，除红色少见外，其他颜色都很常见，其颜色形成的原因主要有杂质元素的混入、晶体缺陷以及有机质的混入[1]。萤石晶格中杂质元素常以类质同象充填其中，引起萤石结构的某些变化，致使萤石颜色的变化。晶体缺陷有四种产生原因：放射性辐照； Na^+ 、 K^+ 元素进入晶格空位形成的缺陷；变价杂质离子的氧化；压力产生的晶格损伤。有些深色的萤石其致色机理为混有演化程度较高的有机质，以细小包裹体形式存在于萤石晶体中，造成萤石颜色变深。这些原因都会使其颜色发生变化，所以在自然界中，无色透明的纯净萤石极其稀少。

1.2. 矿床成因

萤石来自火山岩浆中，在岩浆冷却过程中，被岩浆分离出来的气水溶液中含有许多物质，其中以氟为主，在溶液沿裂隙上升过程中，温度降低，压力减小，气水溶液中的氟离子与周围岩石中的钙离子结合，形成氟化钙，经过冷却结晶后就得到了萤石[2]。萤石是一种多成因矿物，大部分形成于热液过程中，

此外, 还有沉积形成的萤石, 成层状产于某些沉积岩中, 常与中低温金属硫化物及硫酸盐类共生。还有部分无色透明的萤石晶体产于花岗伟晶岩或萤石脉的晶洞中。

2. 萤石成矿规律

中国萤石矿床划分为沉积改造型、热液充填型和伴生型 3 种矿床类型, 单一型的萤石矿产非常稀少并且品位较低, 本文不将其单独列为一类不做详细介绍。沉积改造型萤石矿床我国主要分布在内蒙古、云南、贵州等地; 热液充填型矿床主要分布在河南、河北、浙江、福建等地; 湖南的萤石矿床主要为伴生型分布[3] [4]。中国萤石矿床形成时代主要为燕山期, 其次为华力西期。

2.1. 沉积改造型矿床

沉积改造型萤石矿通常是指在裂陷盆地或封闭、半封闭的海盆中, 由于中酸性火山喷溢活动, 在盆地中的火山-沉积岩地层中产出有少量纹层状或条带状萤石堆积体。这里以内蒙古商都县地区发现的萤石矿为例简要介绍, 该区域萤石矿脉均赋存于燕山期肉红色中细粒黑云母钾长花岗岩构造裂隙中, 矿区内的萤石矿化蚀变严格受构造破碎带的控制, 矿体的主要围岩为花岗岩, 所发现的主要矿石矿物成分为萤石, 多呈它形粒状或不规则多边形集合体[5] [6] [7]。矿体及围岩的蚀变类型有硅化、高岭土、褐铁矿化、绢云母化等。此类矿床成矿的首要条件是要有岩体与赋矿构造的存在, 特别是中老变质岩区的中酸性岩体中的硅化、绢云母化、高岭土化带, 是寻找同类矿床的直接标志。

2.2. 热液充填型矿床

热液充填型萤石矿通常产于岩体与地层的接触带、岩体中的断裂破碎带、火山岩内部, 其赋矿围岩多种多样, 既有火山碎屑岩、侵入岩, 又有沉积岩、变质岩。成矿时代主要为燕山期。河南多产出热液充填型萤石矿床, 河南嵩县南坪地区的萤石矿区经过中元古代熊耳期的火山喷发及熊耳晚期、华力西期和燕山期的中酸性岩浆大规模侵入活动使岩体与围岩的接触部位形成中-低温热液矿床。该区矿体直接围岩为花岗岩、碎裂花岗岩, 与围岩界线明显[8] [9]。靠近构造带位置的围岩蚀变作用较强烈, 主要表现为硅化、钾化、绿泥石化, 次生蚀变主要为高岭土化、褐铁矿化等。矿石矿物主要为萤石, 一般呈他形或半自形晶集合体, 局部可见八面体结晶, 并有黄铁矿、方解石等于其共生, 矿区矿石类型主要有块状萤石矿、胶结状萤石矿、条带状萤石矿、石英-萤石矿、细脉状萤石矿等, 经包裹体测温得知矿床形成温度较低, 为低温热液萤石矿床。

2.3. 伴生型萤石矿床

伴生型萤石矿里湖南省的萤石矿成矿与岩浆作用有关, 主要有矽卡岩型钨锡矿床伴生产出的萤石矿及与脉状铅锌矿床伴生产出的萤石矿。以湖南冷水江市的锡矿山铋矿床为例, 萤石作为其中的脉石矿物与其伴生, 硅化是矿区内最主要的近矿围岩蚀变, 锡矿山铋矿床萤石是产于硅化灰岩中, 呈脉状、网脉状充填于硅化灰岩裂隙中, 还有部分呈浸染状产于页岩裂隙面[10]。锡矿山矿区的萤石可分为两类, 一类呈浸染状产于页岩裂隙面, 另一类与石英、辉铋矿共生, 呈脉状、网脉状充填于硅化灰岩裂隙中, 均为后期热液充填产物(如图 1~3)。通过对其中萤石矿物的研究认为锡矿山成矿热液是一种与岩浆热液有关的中低温、低盐度、低密度流体, 为锡矿山铋矿床成因研究提供了新证据。

3. 萤石的应用

3.1. 萤石的工业用途

萤石又是氟化学工业的基本原料, 其产品广泛用于航天、航空、制冷、医药、农药、防腐、灭火、

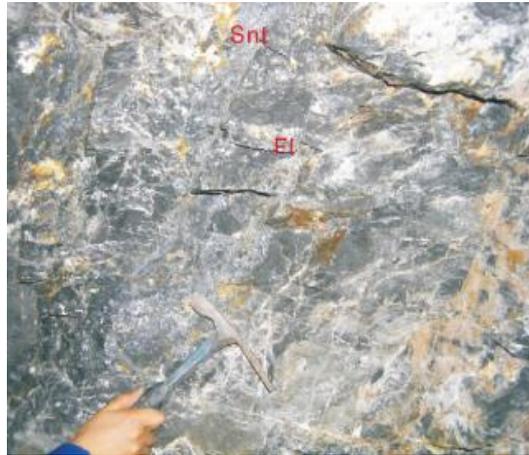


Figure 1. Reticulated fluorite
图 1. 网脉状萤石

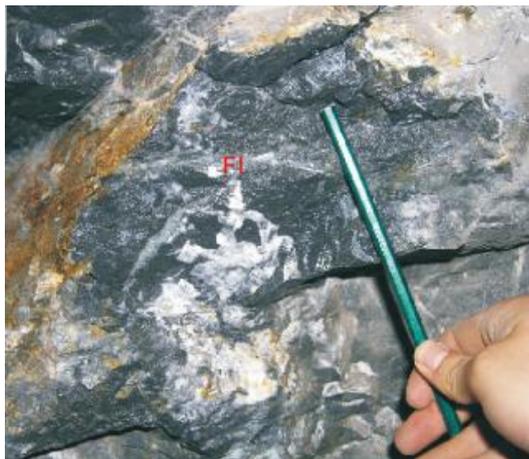


Figure 2. Fluorite in silicified limestone
图 2. 硅化灰岩中的萤石



Figure 3. Fluorite mineral map
图 3. 萤石矿物图

电子、电力、机械和原子能等领域[11]。随着科技和国民经济的不断发展,萤石已成为现代工业中重要的矿物原料,许多发达国家把它作为一种重要的战略物资进行储备。中国萤石资源丰富,分布广泛,矿床类型繁多,资源储量、生产量和出口量均居世界首位。

萤石及其加工品的用途已涉足 30 多个工业部门。炼钢铁加入萤石,能提高熔液的流动性,除去有害杂质硫和磷。世界萤石产量的半用以制造氢氟酸,进而发展制造冰晶石,用于炼铝工业等。电冰箱里的冷却剂(氟利昂)要用萤石。1986 年,中国第代人造血液也要用萤石。科学家正在研制氟化物玻璃,有可能制成新型光导纤维通讯材料,能传过 2 万公里宽的太平洋而不设重发站[12]。萤石还会被用作助熔剂、矿化剂等用于建材工业中。萤石的折射率和色散极低,对红外线、紫外线的透过性能高,适合做光学元件,但天然萤石晶体往往不纯,而且体积不足以制造大型光学元件,所以人工结晶的萤石成为了制造镜头所用的低色散光学元件的材料之一。

3.2. 萤石的矿选方法

浮选是萤石回收最主要的方法,其技术难点在于:一是萤石矿的常用捕收剂类型主要有阴离子型含氧酸类,阳离子型胺类(反浮选),离子可变型两性捕收剂等,这些捕收剂在耐低温性、选择性和适应性等方面存在一定的不足;二是萤石与方解石、重晶石、高岭石等脉石矿物表面物理化学性质较为相似,致使很难实现它们的有效分离,因此其浮选工艺流程较为复杂,单一抑制剂的使用效果较差;三是萤石资源不断贫化,部分萤石资源来自于金属矿尾矿的综合利用,因此需要处理能力更大、成本更低的浮选设备来适应萤石资源的变化[13][14]。因此,捕收剂和抑制剂的选择是萤石浮选的关键,同时工艺流程结构的优化和新型高效浮选设备的应用对萤石的选别也具有较大的影响。

4. 萤石的研究现状

萤石矿床地质研究始于 20 世纪 40 年代,国外的研究者主要从矿床地质特征、形成条件、成因和矿床分类等方面进行了研究,中国萤石矿地质研究始于 20 世纪 60 年代[15]。2006 年之前,主要围绕大中型萤石矿床的地质特征、物质来源、成因、区域成矿规律和少数省级萤石矿成矿远景区划、区域萤石矿资源潜力评价展开。

萤石在南非、墨西哥、蒙古、俄罗斯、美国、泰国、西班牙等地也有产出,中国是世界上萤石矿产最多的国家之一。我国地大物博也有非常多金属和非金属矿产资源,萤石矿产是我国最重要的非金属资源之一,也是我国最丰富的矿产资源之一,据美国地质调查局 2016 年统计结果表明,世界探明萤石储量约 2.6 亿吨,估算全球萤石资源量约 5 亿吨[16]。按探明储量排序,南非第一,为 4100 万吨,中国第二,约 4000 万吨。我国多个省市都有萤石矿的产出,大中型萤石矿床集中于我国东部沿海、华中和内蒙古一带。

N.列别金采夫将萤石矿床分为火成岩、碎屑岩以及石灰岩中的三类萤石矿床[17]。

美国地质学家 S. J.莱方德(1984)根基矿床产出状将萤石矿床划分为 7 类矿床: 1) 火成岩、变质岩和沉积岩石中的脉状矿床; 2) 碳酸盐岩中的层状交代矿床; 3) 碳酸盐岩雨酸性火成岩的接触交代矿床; 4) 破碎带内的网状和充填矿床; 5) 碳酸盐岩和碱性杂岩体边缘部分的萤石矿床; 6) 原生矿床风化后的残积矿床; 7) 伴生萤石矿[17]。

德国 Harald G. Dill 将萤石矿床划分为岩浆成因、构造相关、沉积型三类萤石矿床[18]。

中国萤石起步较晚,曹俊臣等根据萤石矿床成因类型以及赋存的岩石类型,将中国萤石矿床划分为三种类型:火山岩型矿床;酸-中性岩浆型矿床;碳酸岩或其他沉积岩矿床。邱献引等据成因将我国萤石矿床划分为热液充填型、热水沉积型和伴生型三种类型。我国的萤石矿床以热液充填型和热水沉积型

萤石矿为主。王吉平等结合前人的研究结果,综合考量萤石成矿成因及工业类型,将中国萤石矿床划分为沉积改造型、热液充填型和伴生型三种类型。其中前两者矿床资源丰富且品味较高,为我国主要开采利用的萤石矿床[3]。

萤石作为不可再生资源,由于大量开采萤石资源越来越少,为了保护萤石资源,中国在2003年就已经不再发放新的萤石开采许可证。2018年12月28日,中国矿业联合会萤石产业发展联盟在北京成立[19]。

为保障国家经济安全、国防安全和战略性新兴产业发展需求,国土资源部会同发改委、工信部、财政部、环保部、商务部共同组织编制的《全国矿产资源规划(2016~2020年)》中,将萤石列入战略性矿产目录,作为矿产资源宏观调控和管理的重点对象[20]。国务院办公厅《关于采取综合措施对耐火粘土萤石的开采和生产进行控制》的通知中,萤石被定位为“可用尽且不可再生的宝贵资源”;《中国氟化工行业“十三五”发展规划》中,萤石已被列为转型升级、创新发展的主要资源[21]。

5. 地质学意义

萤石因其色彩丰富,优质的宝石级品种也常被用来作为珠宝,透明萤石以祖母绿色和紫色为上品。但由于其硬度较低,解理较发育,萤石一般不与其他高硬度宝石一起镶嵌以免磨损。因萤石具有较强的发光性,在紫外光下可发出荧光或磷光,“夜明珠”也是人们对它的一种美称,因此,萤石还常被用来雕刻成为一些工艺品或摆件。

萤石作为我国的重要矿产之一,不光具有重要的商业用途,在地质学中也起到了不容忽视的作用。萤石是个较早被人类发现的矿物品种,经过大半个世纪以来,通过历代学者对萤石矿床的研究,对萤石矿物的成因,形成环境,年代,伴生的矿物类型等已经有了较为稳定的认识,可对金属矿床和非金属矿床研究和勘察起到重要的指示意义。萤石矿床成因的多样性和成矿时代的持久性决定了萤石矿床地域分布的广泛性,萤石在许多热液矿床中占有重要地位,能为揭示成矿流体性质、来源与演化,建立成矿模式,评价区域成矿潜力等提供重要信息,并且能判断研究萤石矿床的形成温度压力等环境特征。沉积改造型矿床多为中老变质岩区的中酸性岩体中的硅化、绢云母化、高岭土化带,是寻找同类矿床的直接标志。伴生型矿床可以判断周围的围岩蚀变情况,并且可以研究相互伴生的矿物,可以为其成因及生长环境提供研究证据。以上结论可以为寻找同类矿床提供重要信息。

萤石矿作为我们经济发展的重要的物质保障,在我们生活以及生产过程中起到重要的作用,只有确保矿产资源有着充足的量,才能在一定程度上保障人们的生活正常进行,社会经济稳步发展。然而,随着我们国家对于矿产资源需求与日俱增,这也给萤石矿找矿带来一定前所未有的压力。目前,从我们矿产资源的使用情况上看,一些大型产业普遍出现矿产资源缺乏的现象,而且一些重要的萤石矿资源主要集中在比较偏远的地方,为我们国家萤石矿资源开采增加一定的难度。在这种社会发展的背景下,提高地质矿技术水平起到至关重要的作用。在进行地质找矿勘查工作中,必须要从地质的实际情况为主要的出发点,对地质特征以及自然环境特征进行充分的掌握,增强地质找矿工作的准确性。由于矿产资源的形成主要是经过长时间的地壳运动而形成的,因此,在进行地质找矿中充分的对地质相关资料进行有效的分析,有针对性的进行地质勘查,进而能够确保地质找矿工作的质量[2]。

6. 结论

萤石已成为目前氟化工行业和科技领域不可或缺的原料之一,对当今世界经济的发展至关重要。萤石矿产作为我国经济发展的重要的物质保障之一,在我们生活以及生产过程中起到重要的作用,只有确保矿产资源有着充足的量,才能在一定程度上保障人们的生活正常进行,社会经济稳步发展。

目前我国萤石矿产虽然数量众多,在国内众多地区都有不同程度的产出,但是其开采加工技术较为

落后,对资源的综合回收没有形成系统的体系和成熟的选矿流程,资源综合利用率低。虽然中国萤石资源基础储量丰富,但可开采储量少,鉴于此,近年来国家对稀缺资源萤石的开采总量控制及出口监管力度大大加强,提高全国性的萤石行业准入条件。国家加大萤石矿产勘查投入,让新的储量不断增加,同时加大中低品位萤石及伴生萤石的选矿回收工作,减少资源浪费,开源和节流并行才能起到真正的保障作用。

参考文献

- [1] 郑惠,李葆华,罗英,祝秀. 萤石颜色研究现状[J]. 河南科技, 2015(12): 105-107.
- [2] 温畅. 萤石矿自然重砂矿物组合规律及其找矿意义[J]. 建材与装饰, 2017(51): 243-244.
- [3] 王吉平,商朋强,熊先孝,杨辉艳,唐尧. 中国萤石矿床成矿规律[J]. 中国地质, 2015, 42(1): 18-32.
- [4] Zou, H., Fang, Y., Zhang, S.-T. and Zhang, Q. (2017) The Source of Fengjia and Langxi Barite-Fluorite Deposits in Southeastern Sichuan, China: Evidence from Rare Earth Elements and S, Sr, and Sm-Nd Isotopic Data. *Geological Journal*, **52**, 470-488. <https://doi.org/10.1002/gj.2779>
- [5] 李朝晨,邢晶伟. 内蒙古自治区商都县地区萤石矿地质特征浅析[J]. 西部资源, 2018(6): 15-16.
- [6] Pei, Q., Zhang, S., Hayashi, K., Wang, L., Cao, H., Zhao, Y., Hu, X., Song, K. and Chao, W. (2019) Nature and Genesis of the Xiaobeigou Fluorite Deposit, Inner Mongolia, Northeast China: Evidence from Fluid Inclusions and Stable Isotopes. *Resource Geology*, **69**, 148-166. <https://doi.org/10.1111/rge.12191>
- [7] Pei, Q., Zhang, S., Santosh, M., Cao, H., Zhang, W., Hu, X. and Wang, L. (2017) Geochronology, Geochemistry, Fluid Inclusion and C, O and Hf Isotope Compositions of the Shuitou Fluorite Deposit, Inner Mongolia, China. *Ore Geology Reviews*, **83**, 174-190. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.12.022>
- [8] 胡呈祥. 河南嵩县南坪地区萤石矿地质特征及成因[J]. 现代矿业, 2016, 32(6): 165-168.
- [9] 赵玉. 河南栾川马丢萤石矿地质地球化学特征及成因探讨[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2016.
- [10] 谢青. 湖南锡矿山锑矿床萤石地质特征及成因[J]. 南方金属, 2018(3): 34-36+40.
- [11] Wolff, R., Dunkl, I., Kempe, U., Stockli, D., Wiedenbeck, M., von Eynatten, H. (2016) Variable Helium Diffusion Characteristics in Fluorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **188**, 21-34. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.029>
- [12] 唐尧. 中国萤石矿产资源现状与开发利用发展策略[J]. 有机氟工业, 2015(1): 51-55.
- [13] 黄俊玮,张成强,郭珍旭. 萤石矿浮选研究进展[J]. 现代矿业, 2017, 33(5): 129-132+140.
- [14] 曹钊,屈奇奇,曹永丹,张金山. 不同类型萤石矿浮选工艺技术现状与进展[J]. 金属矿山, 2017(7): 8-12.
- [15] 王吉平,朱敬宾,李敬,商朋强,熊先孝,高永璋,张浩,张扬,祁才吉,朱颜农. 中国萤石矿预测评价模型与资源潜力分析[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 172-178.
- [16] 邓红玲,冯绍平,刘耀文,汪江河,张苏坤,王俊德,颜正信,张豪. 豫西萤石矿产资源分布及开发利用现状分析[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2017(1): 42-46.
- [17] Dill, H.G. and Weber, B. (2013) Gemstones and Geosciences in Space and Time Digital Maps to the "Chessboard Classification Scheme of Mineral Deposits". *Earth-Science Reviews*, **127**, 262-299. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.07.006>
- [18] 曹俊臣,屠多难,龚海鹰,方德松. 天然萤石的吸收光谱研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 1986(2): 100-105.
- [19] 中国矿业联合会萤石产业发展联盟在京成立[J]. 中国矿业, 2019, 28(1): 128.
- [20] 李敬,高永璋,张浩. 中国萤石资源现状及可持续发展对策[J]. 中国矿业, 2017, 26(10): 7-14.
- [21] 张谦,文书明,丰奇成,刘建. 复杂多脉型萤石矿的选矿技术进展与展望[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(6): 1914-1919.