

古老矿物 焕发新生

——萤石的发现与利用

□ 文图 / 唐万里 方贵聪

第一作者简介 唐万里，桂林理工大学硕士研究生在读，地质学专业。

通信作者简介 方贵聪，桂林理工大学副教授，主要从事矿床学研究。

萤石是自然界中常见的一种矿物，它的发现和使用历史已久。早在古印度，人们就发现了一种能在夜幕中散发出微弱荧光的矿物，取名为“蛇眼石”；古罗马，人们就已用萤石来雕刻杯、碗、瓶等装饰品；在中国，7 000 年前的浙江余姚河姆渡人已开始选用萤石制作装饰品。北京故宫博物院珍藏有清代乾隆皇帝的萤石质地宝石印玺，足见国人对萤石的喜爱。

现如今，萤石已经成为我国战略性非金属矿产之一，是各行各业所需氟元素的主要来源，其应用领域涵盖新能源、新材料、国防、制冷、光学、电子、冶金、化工、原子能工业、建材、医药、农药等新兴产业和传统产业，我国在政策层面也已将萤石定位为“可用尽且不可再生的宝贵资源”。

初识萤石

萤石，自然界中一种非金属矿物，因其主要元素为氟，又被称为氟石。其性脆易碎，在紫外线、阴极射线照射下会发出蓝绿色的荧光。自然界中所见萤石一般为绿色，因含铁、镁、铜等离子，有些萤石也呈紫、黄、蓝等颜色，因其色彩丰富艳丽，也被称为“彩虹宝石”。

氟在元素周期表中处于第二周期第七主族，是卤族中第一个元素，最晚被发现。1529 年，德国矿物学家格奥尔格·阿格里科拉在著作中最早提到了

萤石，1556 年，他在研究萤石过程中，发现了萤石是低熔点矿物，在钢铁冶炼中加入一定量的萤石，不仅可以提高炉温，除去硫、磷等有害杂质，而且还能同炉渣形成共熔体混合物，增强活动性、流动性，使渣和金属分离。1771 年，瑞典化学家卡尔·威廉·舍勒将萤石与硫酸作用制成了由氢元素和一种未知元素化合而成的酸，同时还发现这种酸能蚀刻玻璃；1797 年，意大利工程师卡洛斯·安东尼奥·纳皮翁将该矿物正式命名为“fluorite”（萤石），此词源于拉丁语“fluere”，意为“流动”，因其常被用作熔炼金属的助熔剂而得名；1813 年，法国物理学家安德烈·玛丽·安培把这种不知名的元素定名为氟，取其第一个字母“F”为元素符号；1825 年，“fluorescence”一词诞生，意为荧光，源于萤石在紫外线照射下可以散发荧光的属性，此后便将此种矿物定名为萤石；1886 年，法国化学家亨利·莫瓦桑首次从萤石中分离出气态的氟元素，揭示出萤石是由钙元素和氟元素化合组成的矿物，定名为氟化钙。

在如今新兴产业不断涌现的时代，萤石的应用日趋广泛，已成为世界各国争相寻找的关键矿产。

萤石之用

萤石广泛用于民用和尖端科技领域，在各类领域应用中，主要是提供其所含的大量氟元素。氟

是特种塑料、橡胶中的关键元素（如氟元素的化合物可作为冷却剂，三氧化氯与三氧化氟可用作火箭燃料的氧化剂，氟代烃可用于血液临时用品等领域）。如今，氟元素的大量应用和需求使得萤石成为各国的关键矿产，可以预见，将来萤石的需求量和价值也将大大提升。目前，已在全球五大洲的 40 多个国家发现了具有工业价值的萤石矿床。我国是全球萤石资源的储量大国、生产大国、贸易大国和消费大国，萤石属于我国优势矿种之一。据美国地质调查局统计，2019 年全球萤石查明储量 3.1 亿吨，中国萤石储量约占全球萤石储量的 15% 左右。与全球萤石资源相比，我国萤石资源由于杂质（尤其是砷、硫、磷等）含量较低，开采条件优越，因而有效价值十分明显，在全球萤石资源中占有举足轻重的地位。

工业材料 应用宽泛

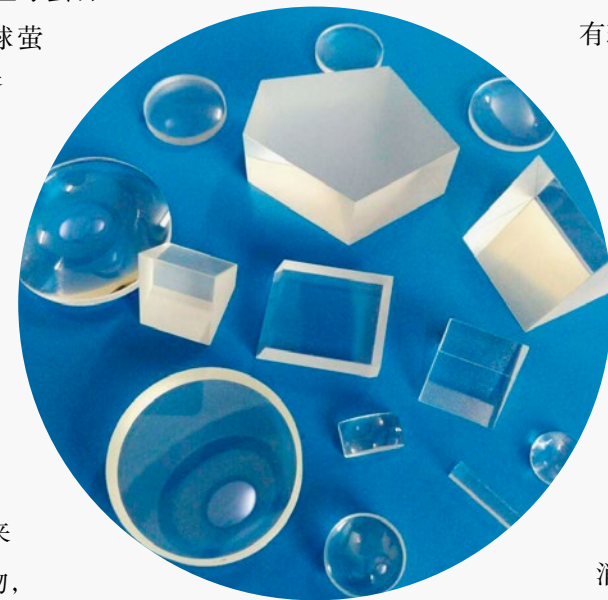
萤石的发现和开采由来已久，作为含氟最多的矿物，氟元素及其化合物也在各个行业中被逐渐开发利用。

萤石在冶金工业中需求量很大，在高等级的钢材和各种有色金属冶炼中，常被添加用作助熔剂，可以有效促使金属和熔渣分离，使锻熔出的金属拥有更好的韧性和强度。在炼铝工业中，加入萤石转换而成的氟化氢制得的冰晶石，可以在制铝过程中降低熔点，加速提炼铝的过程，提高金属铝的质量；在化工工业中，萤石一般用来制造氢氟酸和氟化碳，氢氟酸与四氯化碳反应生成的氟利昂用作空调冷冻剂，氟化碳没有味道、不含毒、耐腐蚀，可以用来做清洁剂、防腐剂，等等；在光学工业中，因萤石具有透紫外线、折光率高等优良特性，常被

用来制作各类精密高端的光学元件，例如，光学棱镜、高端望远镜、潜艇潜望镜等；在水泥工业中，加入少量萤石的水泥可以延长烧结作用时间，小幅提高窑炉生产率。烧制陶瓷时，萤石作为配料起到助熔作用。陶瓷是一种重要的固体激光基体材料，氟化镁作为一种高效烧结添加剂，可以在烧制过程中促进致密化，降低烧制温度，减少烧制时间。以萤石为原料的高纯氢氟酸作为酸性清洗、腐蚀剂，应用于集成电路和超大规模集成电路芯片的清洗和腐蚀，是微电子行业发展的关键性基础化工原料之一，可以说，没有萤石就没有现代电子工业。

人体健康 息息相关

氟元素作为萤石中的主要元素，同时也是人体必需的微量元素之一，与我们健康息息相关。在低浓度的氟中，氟元素以氟离子的形式存在，且对人体有益。如含氟牙膏可以消灭牙菌斑、抑制致龋菌，避免牙齿受到龋齿伤害；通过饮水和膳食摄入适量的氟，可以促进骨骼生长、增加骨骼强度，有效地预防骨质疏松症。近年来，随着氟化学和医药化学的研究和进步，含氟药物在医药行业的研发取得了丰硕成果，各类新型抗病毒、抗肿瘤、降血糖、消炎含氟药物接连问世。例如，用于治疗肿瘤疾病的 5-氟尿嘧啶，无毒性且可以有效地抑制肿瘤细胞活性，对消化道肿瘤、皮肤癌、乳腺癌等多种肿瘤疾病都有一定疗效。2015 年以来，美国食品药品监督管理局批准上市的抗肿瘤药物中，36.3% 都是含氟药物，同时含氟药物在其他药物中的占比也约有半数。用于治疗 II 型糖尿病的西格列汀，能促进胰岛素分泌，



＞ 萤石用作光学棱镜（图片来源于网络）

稳定胰高血糖素浓度，有效平衡患者体内血糖水平。相比其他治疗糖尿病的药物，西格列汀不会引起低血糖，不存在乳酸中毒的风险，不会增加患者的体重。

氟化学的研究成果在医学领域不只用于制药，还应用在医疗材料和医疗技术中。例如，手术过程中，全氟碳凭借自身溶氧能力强、完全的生理惰性和无毒的特点，被用作基础血代品，置换病人血液，给人体提供氧气。还有能检测多种肿瘤细胞的医学成像 PET 扫描技术，其发展核心也是对氟—18 同位素标记的含氟化合物的运用。

在农业领域，有含氟化学品的各种除草剂、杀虫剂，见效更快，对环境污染更小。在环保成为我国发展主格调的当下，氟及含氟化合物无毒、绿色的特点使其成为研究和发展的关注和热点，萤石的重要性也随之提升。



氟用于飞机推进剂（图片来源于网络）

国防重用 不可或缺

萤石中的氟元素，自从被发现并成功制备出单质氟以来，科学家们就投入了无限的研究热情和精力，氟化学发展日新月异，尖端的国防科学技术已经离不开氟化学的各方面应用：铀的浓缩和提纯、火箭导弹燃料氧化剂、喷气式飞机推进剂，等等。

在原子能工业中，可以利用密度比和扩散速度比的差异，通过一系列多孔隔板的连续扩散过程，将含有铀-235 和铀-238 的挥发性氟化物——六氟化铀分离，从而制得分离后的铀-235 用作核燃料。另一种含氟聚合物全氟聚醚具耐氧化、抗腐蚀、不易燃烧和使用时间长等优良特性，故多作为润滑剂用于核工业、航空航天工业和电子、化学工业中。例如，在核工业浓缩铀生产中，全氟聚醚是极少被允许作为超速离心机轴承润滑油的材料，这是因为其满足温度高于 130℃ 时能抵抗六氟化铀的化学冲击和低蒸气压的严苛条件。此外，全氟聚醚油具有卓越的黏温性、化学稳定性和氧化安定性，一般不溶于液体燃料且不易对氧化剂产生反应。所以在航空航天工业中可用于火箭发动机润滑，以及在宇宙飞船氧化系统对齿轮泵、金属接头、轴流送风机轴承起到密封、润滑作用，还可作为喷气式飞机燃料输送泵润滑油，延长其使用寿命；在电子、化学工业中，全氟聚醚油也可作为真空泵和压缩机的润滑油，作用于真空或腐蚀性环境中。在国防军事工业中，自世界各国开始研制核武器，各类氟及氟的化合物逐步发挥出重要作用，今后各国对萤石的需求必将增长，对萤石的开发利用也会更加重视。

萤石的应用前景

高效能源 引领潮流

电能是目前需求最大、使用最广泛的能源，使用有机含氟材料的新型电池和有机太阳能电池的研发成为了科学研究热点。如今，广泛使用的锂电池缺陷颇多，如锂电池所用的金属矿物稀缺、开采不易、易燃，以及对环境污染大。因此，现代电池行业发展更加倾



含氟太阳能电池背膜（图片来源于网络）

向于氟电池，与锂离子电池比起来，氟电池具有更高能量密度、更高比能、和更高安全等独特优势，且与锂储量相比，萤石在全球范围内更为丰富。氟电池的续航理论上可以比锂电池提升 10 倍。我国首次火星探测任务中使用的也是金属锂作负极、氟化碳为正极的锂氟化碳一次电池。

能将光能转换为电能的太阳能电池解决了人类所面临的能源枯竭和环保问题。普通的无机太阳能电池能量转换率低、使用寿命短，但是在太阳能电池背板、平板集热器、电池阻挡层中加入含氟共轭聚合物以后，凭借有机含氟材料优异的热稳定性、耐候性，可以使有机太阳能电池的结构更为简单、成本降低，还可以提高光电转化效率、延长器件寿命。如今聚偏氟乙烯塑料应用较广泛，还需要进一步开发应用在太阳能电池部件的含氟材料，提高光电转换率。目前，科研人员正在完善太阳能电池的设计，开发太阳能电池高性能材料，改善太阳能电池的光电性能，以制造出成本低、寿命长、光电转换效率高的有机太阳能电池。此外，8% 的光电转换效率也将是有机太阳能电池大规模商用的临界点，可见含氟共轭聚合物在有机太阳能电池中的重要性。经过近几年发展，有机太阳能电池在相关科学理论与制造工艺方面，已取得很大进展。所以，有机太阳能电池有望实现产业化的突破，将成为世界能源中重要的有生力量。

新型材料 前途无量

自第一种含氟高分子化合物——聚三氟氯乙烯的出现，含氟高分子材料就以其优良性能受到人们的青睐。聚四氟乙烯因具有绝缘性高、结构稳定、耐热、耐腐蚀等特点而被称为“塑料王”，广泛应用于核工业、航空航天等国防技术领域，以及电子工业、建筑、石油化工等国家经济领域。另一重要的含氟聚合物氟树脂乙烯-四氟乙烯共聚物常用作大型体育场暴露幕墙和核电站电缆，如我国的“水立方”体育馆采用的就是这种材料。含氟高分子材料具有的高透光性在光纤行业备受追捧，新型的全氟树脂可以大大提高光纤通信的速度和抗干扰能力，效果比二氧化硅的光导纤维效果大百倍。新型的氟硅橡胶具有耐高低温、耐燃料油、耐腐蚀等性能，可广泛应用于汽车、航天、石油化工等重要领域。新型的混合动力汽车，使用氢气来作为汽车燃料，能有效缓解汽车大量使用化工燃料造成的能源危机。但是氢气不够稳定，接触空气易爆炸，因此，氟化锂被用来制作这类新型汽车的燃料箱，不仅便宜、可靠、紧凑，还可以在意外碰撞过程中防止爆炸，且有能力容纳足够量的氢气。

目前需要对含氟聚合物投入研究的方向还有很多。例如，如何利用含氟高分子材料较高的生物相容性，制造安全的人造器官；如何利用含氟高分子材料的表面特异性，制造出具有更强抗磨抗压能力的轮胎，等等。

萤石的发现和开采已经持续了很久，从最初只是因为颜色漂亮被当作装饰品，到科学家发现这种矿物所能提供的氟元素的巨大作用。萤石以其绚丽的外表和巨大价值在矿物中有着极其重要的地位。今后萤石的储量分布、合理开采必将是世界各国关注的重点。☑

本文是《中国矿产地志》系列成果之一，由“广西自然科学基金（编号：2020GXNSFAA159154、2020GXNSFAA035025）”项目资助。

第一作者单位 / 桂林理工大学

通信作者单位 / 桂林理工大学

（本文编辑：张佳楠）