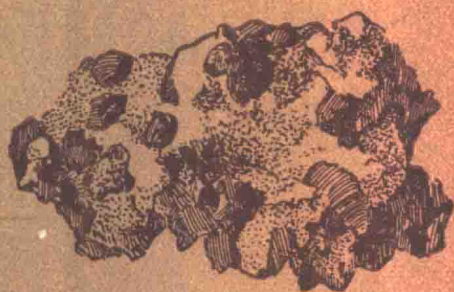


磷灰石 磷灰岩 藍鉄礦

Г. И. 布申斯基著



地質出版社

蘇 聯 科 學 普 及 叢 書

磷 灰 石 磷 灰 岩

藍 鉄 礦

Г. И. 布 申 斯 基 著

趙 崙 山

楊 敏 之

譯

地 質 出 版 社

1956 • 北 京

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

Г. И. БУШИНСКИЙ

АПАТИТ, ФОСФОРИТ, ВИВИАНИТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1952

本書開始對磷酸鹽的意義、鈣的磷酸鹽類和其外形及對其之識別作了簡單介紹。隨後以很大的篇幅詳述了磷灰石和磷灰岩的礦床類型、磷灰岩形成的條件和磷灰岩礦床的工業評價及其研究法。最後對藍鉄礦作了簡要的敘述。

本書由徐幼先校訂。

磷灰石 磷灰岩

書号0225

藍鉄礦

57千字

著 者 Г. И. 布 申 斯 基
譯 者 趙 崙 山 楊 敏 之
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零伍零号

發 行 者 新 華 書 店
印 刷 者 地 質 印 刷 廠
北京廣安門內教子胡同甲32号

印數(京)1—2200册 一九五六年二月北京第一版

定價(8)0.38元 一九五六年二月第一次印刷

開本31"×43¹¹/₃₂ 印張2¹/₈

目 錄

一、磷酸鹽的意義	4
二、鈣的磷酸鹽類	5
三、鈣的磷酸鹽礦物之外形及其識別	9
四、苏联磷酸鹽礦物的發現及研究史	15
五、磷灰石和磷灰岩的礦床類型	18
1. 礦床分類	18
2. 磷灰石礦床的類型	20
3. 磷灰岩礦床的類型	23
六、磷灰岩形成的條件	49
1. 磷灰岩形成的時代	49
2. 磷灰岩結核和磷灰岩層的形成	51
3. 磷灰岩的假像	54
4. 礦物生成的順序	57
5. 生物及其殘骸的作用	59
6. 磷酸鹽相的沉積部位	60
7. 磷灰岩的生物成因說	62
8. 海裏的磷	64
9. 磷灰岩的化学成因說	67
10. 磷灰岩層形成的特徵	70
七、磷灰岩礦床的工業評價及其研究方法	74
八、藍鐵礦	77
參考文獻	82

一、磷酸鹽的意義

磷灰岩、磷灰石和藍鐵礦所成的岩石，主要是用來做為提高農田產量的磷酸鹽或磷的礦物肥料。因此，這是一些能提高農田收穫量的石頭。

磷是每種動植物有機體每個活的細胞的必要組成部分。無論是動物，或是植物，缺乏磷便不能生存和成長。人們和動植物是從所食植物中獲得磷，而植物是從土壤中吸取磷。100 公斤糧食（小麥、黑麥、燕麥）中約含 1 公斤磷酸。200 公斤乾草、300 公斤稻草、1200 公斤綠秣、1500 公斤蘿蔔或馬鈴薯中亦有相同數量的磷酸。土壤內磷酸鹽的含量一般為千分之幾，也就是說在每 100 公斤的土壤中必定含有 0.1—0.2 公斤的磷酸。

每年同稻草、糧食、塊根和青草一起，從田地裏帶出數千噸的磷來。土壤內磷酸鹽的儲量並不是無盡的，最終將使土壤貧瘠，以致造成產量的下降。

提高產量可採用各種不同的方法：施肥、精耕細種、改良輪種以及推行植物的優良品種等。所有這些和某些其他方法均同時採用，其中最主要的方法之一便是施肥。在土壤內使用磷酸鹽肥料，其產量按土壤類型及農作物品種的不同可提高 20—50 %。土壤對肥料的需要量是很龐大的，特別是對於原料作物——棉花、甜菜、橡膠等——播種面積的擴大。

由此很明顯的看出磷灰岩、磷灰石和藍鐵礦在蘇聯經濟上的巨大意義。蘇聯政府對於蘇聯地質學家在研究磷酸鹽類方面的成就給予很高的評價並授與發現和研究磷灰岩礦床的地質學家金麥耳法爾伯（Б.М.Гиммельфарб）、別茲魯科夫

(П.Л.Безруков)、馬什卡拉(И.И.Машкара)、庫爾曼(И.М.Курман)、索科洛夫(В.А.Соколов)和科諾普梁采夫(А.А.Коноплянцев)以斯大林獎金獲得者的称号。

二、鈣的磷酸鹽類

磷酸的化学式為 H_3PO_4 ，其鹽類即稱為磷酸鹽類。最簡單的磷酸鹽類有磷酸鉀— K_3PO_4 、磷酸三鈣— $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、磷酸鋁— AlPO_4 、磷酸高鐵— FePO_4 。磷灰石、磷灰岩的磷酸鹽和藍鉄礦亦屬於最簡單的磷酸鹽類。

磷酸鹽內磷的含量，通常是以磷酐(P_2O_5)的百分數表示。一般往往把磷酐稱之為磷酸，雖然這是不正確的。譬如有人說，磷灰岩內含有 30% 的磷酸，這並不是說，在磷灰岩內含有液体的磷酸，而是意味着它裏面含有磷，假定地以 P_2O_5 來表示，即磷酐的含量為 30%。

如同所有的化合物一樣，礦物具有一定的化学成分和一定的物理性質。岩石是一定礦物的有規律的自然組合體。某些岩石是由一種礦物品體所組成，譬如石英岩是由石英組成，高嶺土是由高嶺石組成，大理岩是由方解石組成等。

磷灰石和藍鉄礦都是礦物，而磷灰岩係由含其他雜質的微粒或非晶質的磷酸鈣所組成的岩石。磷灰石和藍鉄礦的岩石，同樣也是礦物的自然組合體，但是主要含磷灰石或藍鉄礦。

自然界中已知的磷酸鹽礦物有 120 種以上，然而其中大多數的礦物是極其罕見的。最普遍的鈣的磷酸鹽類之化学成分和化学式列入表 1 中。表中所列舉之磷酸鹽類並不是所有的礦物學家都把它們看做是獨立的礦物。

很多人認為它們是磷灰石礦物的變種，但是這些變種之

礦 物	化 學 式	P ₂ O ₅
氟磷灰石·····	Ca ₁₀ P ₆ O ₂₄ F ₂	42.23
羥磷灰石·····	Ca ₁₀ P ₆ O ₂₄ (OH) ₂	42.40
碳磷灰石·····	Ca ₁₀ P ₆ CO ₂₄ (OH) ₂	35.97
細晶磷灰石·····	Ca ₁₀ P _{5.2} C _{0.5} O _{23.2} F _{1.8} OH	37.14
庫爾斯克石·····	Ca ₁₀ P _{4.8} C _{1.2} O _{22.8} F ₂ (OH) _{1.8}	34.52

間的過渡形式極其罕見並且極少研究。

磷灰石組的每種礦物的單位晶胞是由 42 個質點或電子構成，因此每個化學式的係數和等於 42。

根據磷酸鹽礦物的化學式，就可按 P₂O₅ 的百分數來確定其他組份——氧化鈣、二氧化碳、氟和羥基的含量。當進行同一類型的磷酸鹽礦物的分析時，則使用其化學式是很方便的；但是若要研究新類型的磷酸鹽礦物時，則就不能僅僅測定 P₂O₅，而必須進行磷酸鹽或磷灰岩的全項化學分析。

✓ 按礦物中 P₂O₅ 的含量來說，氟磷灰石和羥磷灰石佔第一位，其次是細磷灰石，最後是碳磷灰石和庫爾斯克石。然而磷酸鹽礦石的質量不僅取決於某種磷酸鹽礦物的存在與否，同時亦取決於混入物的數量和成分。

與磷酐—P₂O₅ 和碳酸或二氧化碳—CO₂ 相結合的氧化鈣—CaO 之含量，在所有的磷酸鹽中是極其相近的。氟化鈣—CaF₂ 在氟磷灰石、庫爾斯克石和細晶磷灰石中的百分數也幾乎相同。結構水或羥基 OH 以及與羥基有關的鈣（Ca(OH)₂）的數量之確定，由於缺乏令人滿意的分析方法，所以是不夠確切的。

必須指出，分佈最廣的並具有工業價值的磷酸鹽礦物——細晶磷灰石和庫爾斯克石的化學式和分子結構之確定尚不夠確實，而須作進一步的研究。

磷灰石組中最重要礦物的成分之不同是由於一部分磷為碳交代（分析時以 CO_2 表示）或氟被 OH 基排出的緣故。 OH 基稱為羥或羥基。羥磷灰石正由此而得名。

分佈最廣的磷酸鹽礦物，其 $\text{CO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{F} : \text{P}_2\text{O}_5$ 完全具有一定的比例。因而，磷灰石組礦物中，磷被碳或氟被羥的交代作用並不是連續進行的，而是斷續地或跳躍式地進行的。文獻中刊載的具有過渡化學成分的磷酸鹽礦物，不是缺乏足夠精確的證明，便是自然界中不穩定的礦物。

磷灰石組的磷酸鹽礦物中，化學元素的交代作用頗為複雜，因此在詳細研究磷灰石組的磷酸鹽礦物時，必須注意。通常是磷被矽和硫或 PO_4 基被 SO_4 和 SiO_4 若干交代。這種交代作用到達極點時，就形成了鈣矽礬，其中所有的磷幾乎完全被矽和硫所交代。在某些岩漿成因的磷灰石中，代替氟而加入了氯，同樣混合氟氯磷灰石也不罕見。具有工業價值的氯磷灰石堆積尚未發現，而鈣矽礬是一種極其稀有的礦物。

磷灰石中的一部分鈣可被鋇和鈉所交代，而形成鋇磷灰石和鈉磷灰石。

目前，工廠中已經用人工方法以 OH 交代 F 。為此，將磷灰岩在溫度 1000° 以上並有水蒸氣的情況下焙燒。利用此種方法取得的羥磷灰石較天然磷灰岩更易於植物的吸收。推想當磷灰岩氯化時可能發生類似的作用。

三、鈣的磷酸鹽礦物之外形及其識別

雖然磷灰石組的磷酸鹽礦物具有相似的化學成分，但是它們的成因、分佈和實際應用都是完全不同的，因此必須分別敘述。

磷酸鹽礦物的外形非常變化多端。所有這些礦物甚至不須加熱亦可溶解於鹽酸、硫酸和硝酸等礦物酸中，雖然溶解得很慢。譬如有 3 公厘大小的庫爾斯克石、細晶磷灰石和碳磷灰石的碎屑，在室溫下經過一小時後，就可以完全溶解於 3 % 的鹽酸中。此時緩慢地逸出碳酸氣的小泡。氟磷灰石

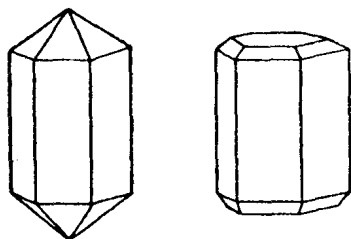


圖 1. 氟磷灰石晶体

溶解較慢。

氟磷灰石最常呈半透明的顆粒，顏色略呈綠色、黃綠色、偶而呈黃色、淺藍色、紫色或粉色。顆粒的形狀通常不規則，但有時氟磷灰石的小晶体呈六方柱兩頭收斂成錐形的晶形（圖 1）。常見有極細的柱形或甚至針形。晶体為貝殼狀斷口，玻璃光澤，硬度 5，比重 3.2，熔點 1400—1500°。

氟磷灰石的粗大晶体常產於偉晶岩脈中，然而粗大晶体具有工業價值的堆積尚未發現。具有工業價值的礦床通常是由細晶磷灰石構成（圖 2）。

碳磷灰石亦稱為含碳磷灰石或碳酸磷灰石。呈放射狀結核或分散狀的小六角板狀晶体產於沉積岩層中。結核的顏色一由深灰色到黑色一決定於有機質雜質。

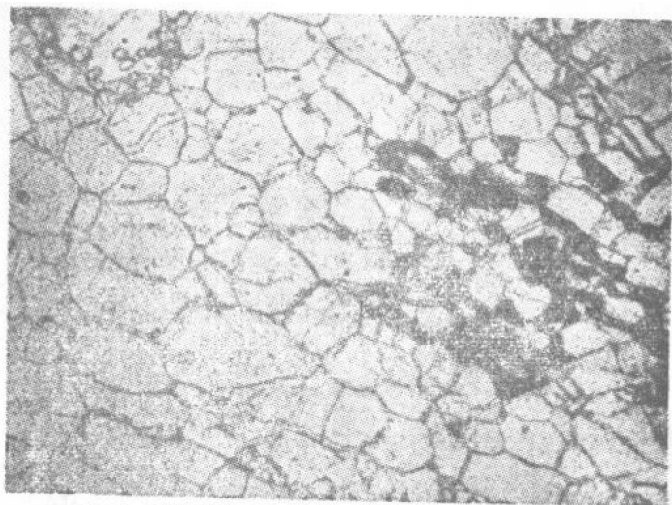


圖 2. 粒狀磷灰石：淡色—磷灰石，黑色—磷石
($\text{Na Fe Si}_2\text{O}_6$)。放大

唯一可以開採的具有工業價值的沉積磷灰石和碳磷灰石(含碳磷灰石)礦床位於德涅斯特河的波多利亞(Подолія)，目前此礦床已探空。

羶磷灰石分佈極為廣泛。無疑地，很多人在很早以前就已熟悉它。它常與少量的方解石和有机質一起形成人和動物的骨骼和牙齒。當動物埋進土裏之後，骨骼就失去了有机質，吸收周圍水份中的磷，就逐漸變成細晶磷灰石或庫爾斯克石。除了骨骼之外，羶磷灰石尚可見於鳥糞及礦脈中，然而非常稀少，並且也不可能形成具有工業價值的堆積。

細晶磷灰石或碳磷灰石呈泉華狀、皮殼狀、以及多孔狀、凝灰狀、細孔狀和緻密狀，顏色為白色、灰色或黃色。顯微鏡下極易鑑別出組成簇狀，玫瑰花狀或氈狀集合體之長柱狀或針狀的細晶磷灰石之晶粒。

除了晶形以外，細晶磷灰石也呈所謂“非晶質”狀態存在。“非晶質”細晶磷灰石或膠磷礦也是由晶体所組成，不过非常微小，在普通顯微鏡下不能鑑別或很难鑑別。只有藉助於樂琴射綫分析或放大到 14,000 倍的電子顯微鏡方可証實非晶質膠磷礦是一種結晶物質（圖 3）。

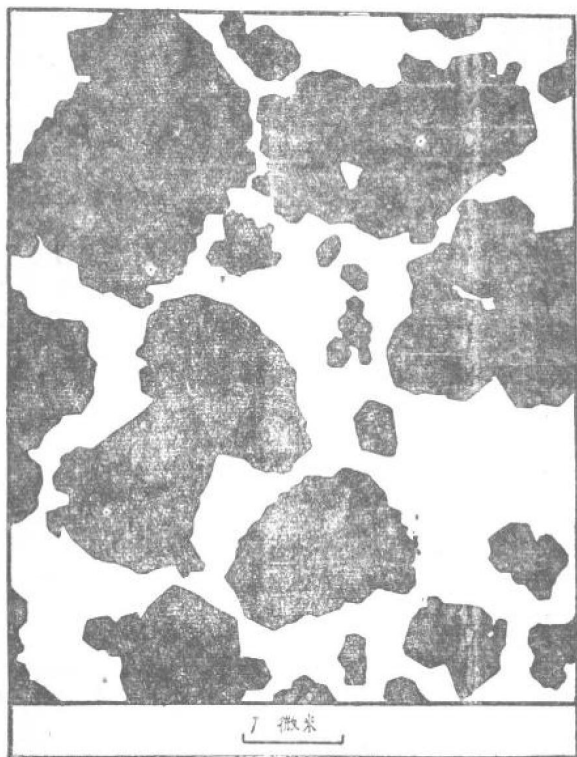


圖 3. 電子顯微鏡下的“非晶質”膠磷礦。六角板狀的膠磷礦（細晶磷灰石）晶体。放大。

根據格林什潘（Л.Б.Гриншпан）的材料

以後，地質學家們便認為，假若組成膠磷礦或細晶磷灰

石的晶体不能在普通顯微鏡下分辨時，則我們就稱其為非晶質。

非晶質細晶磷灰石為白色，但是由於含有各種雜質而常常被染成黑色。按其結構來說，有十分疏鬆的似高嶺土狀物質，也有硬如石頭的物質。細晶磷灰石具有貝殼狀斷口，但在高壓作用下可具片理，也就是沿平滑表面劈開的性能。

庫爾斯克石呈各種不同大小和形狀的瘤狀或結核狀（圖4）。純庫爾斯克石為白色，但像細晶磷灰石一樣，常常由於含有腐植質或鐵質雜質而染成灰色或褐色。貝殼狀斷口，比重3.0。

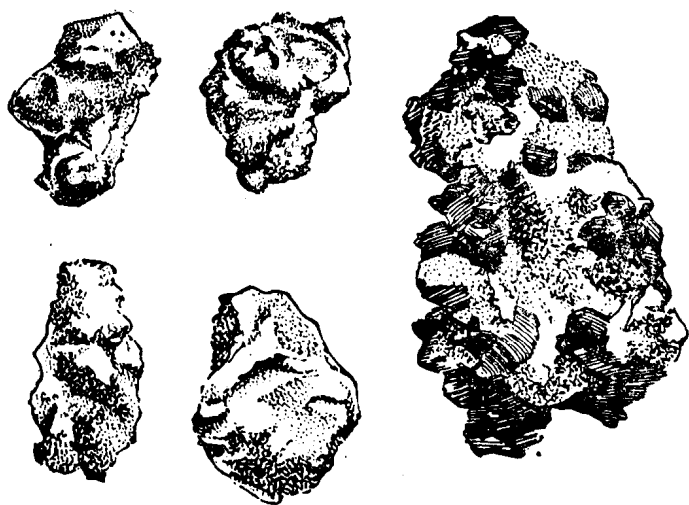


圖4. 由庫爾斯克石組成的庫爾斯克天然體結核。縮小

在一般放大2000倍的顯微鏡下，可以識別出放射狀的結晶質和非晶質的庫爾斯克石變種。在放大10,000倍以上的電子顯微鏡下，可以看到非晶質庫爾斯克石變種亦是由小

晶体組成，不过非常微小，顆粒直徑為 0.1—1.0 微米(圖5)。

庫爾斯克石結核通常含有大量混入物——石英砂和海綠石砂、黃鐵礦、方解石、鐵質氧化物和黏土物質。

庫爾斯克石組成結核狀磷灰岩，後者在苏联分佈廣泛。

爲了區別磷酸鹽礦物與其他礦物，在地質普查的實際工作中，經常使用溶解於硝酸的鉬酸銨。此種試劑的製取和使用

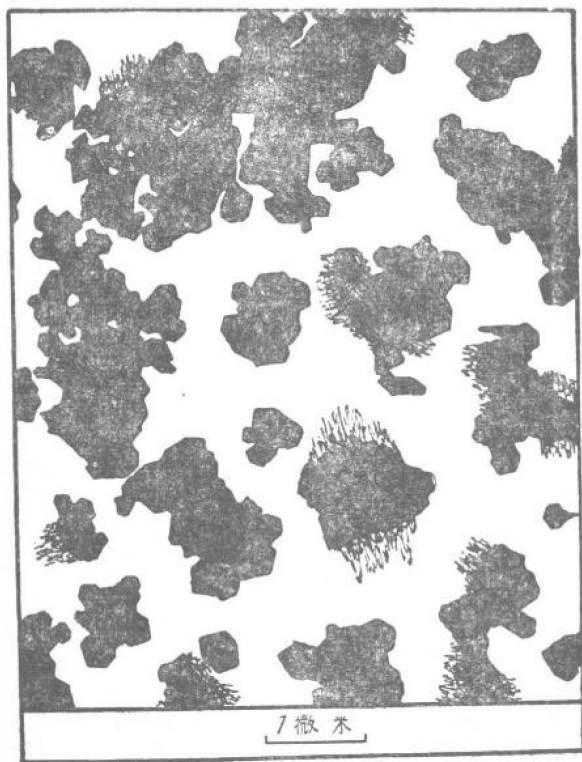


圖 5. 電子顯微鏡下的“非晶質”庫爾斯克石變種。
六角板狀的庫爾斯克石晶体及其結核。放大

非常簡單。將數克鉬酸鉍溶解在熱蒸餾水中直達飽和為止，把純溶液從底部的殘留物質中倒出，並把同容量的濃硝酸注入此溶液內，將混合溶液加以攪拌，這時試劑就可使用了。其中有時出現黃色沉澱，但這並沒有關係。

試劑必須保存在帶有玻璃塞的玻璃瓶內，因為皮塞和橡皮塞易被試劑損壞。另外玻璃塞不宜關閉過緊，因為試劑在瓶塞和瓶口之間具有分泌黃色沉澱的性能，以致於使其黏結緊固，在開啓玻璃瓶時，有時會把瓶口打掉。因此在遠距離行程時，若玻璃瓶在數天內或數星期內不開啓時，則最好將鉬酸鉍和硝酸分別攜帶，就地製取試劑。如果試劑倒在一個小的滴管中，以玻璃吸液管來代替塞子時，則使用比較方便。假如把數滴試劑滴在岩石上而出現有鮮黃色的沉澱時，這便表示在此種岩石內含有磷酸鹽。

即使真有磷酸鹽時，這種反應也未必經常獲得良好的效果，因為經常要受到碳酸鹽和有机物的干擾，促使它形成藍的顏色來代替黃色沉澱。為了避免發生錯誤，應當把一些岩石或礦物溶解在過量的鉬酸鉍中。實際操作如下：用小刀的尖端把岩石的細粉末放置在玻璃板或瓷板上，如果手裏沒有這些用品時，則放在一片植物葉子上、鋤子柄上或木片上。往岩石粉末上加 3—5 滴試劑，若經過 1—2 分鐘後沒有黃色沉澱出現時，這就說明岩石中不含磷酸鹽礦物。

如果想要知道磷酸鹽含量的大約數量，則將一小塊岩石溶解在硝酸或鹽酸中，如果岩石不能溶解，則就表示岩石內不含磷酸鹽。溶解時激烈地逸出碳酸氣泡時，就表示其中含有方解石。而碳酸起泡的緩慢逸出不論在磷酸鹽礦物——庫爾斯克石、細晶磷灰石或磷磷灰石，或者在碳酸鹽礦物——白雲石或菱鐵礦溶解時都能發生。這時就須要應用鉬酸鉍，

根據黃色沉澱的多少，來大致估計磷酸鹽的含量。

假若在分析樣品時，長久時間沒有發現磷酸鹽，就可以對試劑的適宜效能加以懷疑。這時必須用已知含磷酸鹽的岩石進行試驗，如手裏沒有時，便可利用普通煮過的骨头，最好是用經過煨燒的或經過脫脂的骨头進行試驗。這種試劑的試驗，最好在開始工作時進行，以後每星期一次。

當進行地質調查時，可以用鉬酸鉍溶解在硝酸中的溶液來代替作鑑定碳酸鹽礦物用的鹽酸。這樣不僅沒有缺點，甚至還有一個優點，即一滴試劑可以同時鑑定碳酸鹽和磷酸鹽礦物的存在：碳酸鹽起泡，而磷酸鹽出現黃色沉澱。根據磷酸鹽礦物的存在與否，可以把一岩系分成幾層。

四、蘇聯磷酸鹽礦物的發現及研究史

遠在十八世紀末及十九世紀初，許多學者和旅行家就對後來認為是磷灰岩的石头加以描述過。他們特別注意了所謂“庫爾斯克天然體”（祖耶夫〔В.Зуев〕曾描述過，1787年）和類似砲彈的“黑色波多利亞球”的原生外形。

俄國的磷灰岩是華西里·謝維爾金（Василий Севергин）院士於1798年首先在烏拉爾發現的。稍後，於1832年始由雅茲科夫（П.Языков）在西姆比爾斯克（現在的烏里揚諾夫斯克）伏爾加河流域的白堊紀地層中找到了磷灰岩結核。

十九世紀四十年代，在彼得堡礦業學院首先對波多利亞球做了化學分析。1845年，霍德涅夫（А.Ходнев）在“礦業雜誌”上發表了關於庫爾斯克石天然體的第一次詳細的化學分析的文章，並由此確定，庫爾斯克石天然體不是像過去所認為的是砂岩或鐵礦，而是一種磷灰岩。

在同期的“礦業雜誌”上，卡依澤爾林格(А.Кайзерлинг)發表了在俄國第一次的磷灰岩成因的學說。他假定磷灰岩是由生物殘骸分解而形成的，並在磷灰岩中找到豐富的生物遺跡。此學說後來曾被克拉烏斯(Клаус)、博里夏克(А.А.Борисяк)、伊諾斯特蘭采夫(А.А.Иностранцев)、庫德里亞弗采夫(Кудрявцев)以及其他的俄國地質學家們所發展了。二十世紀二十年代出版的薩莫依洛夫(Я.В.Самойлов)教授和阿爾漢格爾斯基(А.Д.Архангельский)院士的作品中，更全面地發展了這一學說。1937年卡查科夫(А.В.Казаков)發表了磷灰岩化學成因的新學說。下面我們便來談談這些學說。

俄國磷灰岩的首批研究家—克拉烏斯、恩格爾加爾特(Энгельгардт)及列文生-列星格(Левинсон-Лессинг)，根據化學分析的結果認為磷灰岩是由磷灰石組成的。1907年奇爾文斯基(В.Чирвинский)在研究波多利亞的磷灰岩時，發現了一種新礦物——碳磷灰石(подолит)。稍後，於1919年又發現了庫爾斯克石—組成庫爾斯克和克羅列維茨克(кролевецкий)磷灰岩的放射狀和非晶質磷酸鹽礦物。俄國的磷灰岩中有廣泛的庫爾斯克石分佈的事實，在1927年被阿爾漢格爾斯基和在1929年費維格(М.П.Фивег)及羅查諾夫(С.Н.Розанов)所發表的調查報告証實了。

1913年薩莫依洛夫証明了，庫爾斯克磷灰岩中含的二氧化碳參與磷酸鹽分子中。因此，他就把庫爾斯克磷酸鹽礦物列入細晶磷灰石-碳磷灰石中。

1937年，卡查科夫根據他對磷灰岩多年研究的結果作出了結論，所有磷灰岩中的磷酸鹽礦物均屬於氟磷灰石。後者的特點是在於，儘管其晶体極其微小，然而在其形成時要