

## File No. 05

## 磷矿石的种类，产地和储量

磷（P）是植物生长不可缺少的 3 大营养素之一，也是重要的化工原料。磷肥以及磷酸都是以磷矿石为原料生产出来的。本篇介绍有关磷矿石的种类，主要产地以及储量等知识。

## 一， 磷矿石的种类

自然界里含有磷的矿物约有 100 种，但适合生产磷酸以及磷肥的含磷矿物局限于磷灰石（apatite）。磷灰石是含钙的磷酸盐矿物的统称，最典型的磷灰石是氟化磷灰石（fluorapatite），其构造式为  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{F}_2)$ 。纯粹的氟化磷灰石含有 42.26% 的  $\text{P}_2\text{O}_5$ ，55.56% 的  $\text{CaO}$ ，3.77% 的  $\text{F}$ 。但是氟化磷灰石结晶构造中的  $\text{F}^-$ ， $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{PO}_4^{3-}$  离子容易被与其结晶化学半径相近的其他离子所取代，通过离子置换作用形成别的磷灰石矿物。例如  $\text{F}^-$  离子被  $\text{Cl}^-$  离子或  $\text{OH}^-$  离子置换后生成氯化磷灰石  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2)$  或氢氧化磷灰石（hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$ ）。 $\text{Ca}^{2+}$  可以被  $\text{Na}^+$ ， $\text{K}^+$  或  $\text{Sr}^{2+}$  置换， $\text{PO}_4^{3-}$  亦可以被  $\text{AsO}_4^{3-}$ ， $\text{SiO}_4^{3-}$ ， $\text{SO}_4^{3-}$ ， $\text{SO}_4^{2-}$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  置换，生成各种磷灰石。通常，结晶构造中的  $\text{Ca}^{2+}$  离子被置换的越多，结晶的曲折率就降低的越大，结晶之间的结合就会变得更松散，导致结晶间的空间增加，可溶于枸橼酸溶液的成分变的更多。

磷灰石主要生成在火成岩，变质岩和沉积岩之中，特别是海洋沉积岩中形成的磷灰石其结晶晶格较小，结合缓弛，被  $\text{CO}_3^{2-}$  等置换的离子较多，容易分解，利用价值高，更适合作为肥料原料。火成岩和变质岩中形成的磷灰石的结晶晶格大，结晶构造致密，不易分解，做为肥料原料的利用价值较低。

## 二， 全球的磷矿资源分布和储量

磷矿资源主要分布于北非和中国，中东，美国等地区。2002 年美国地质调查所（United States Geological Survey; USGS）按照各国公开的数据进行了分析，统计出全球的磷资源如表 1 所示。

表 1. 全球的磷酸盐矿物分布与储量（2002 年）

国家及地区	已确认的可采资源量（亿吨）	预测储量（亿吨）
摩纳哥及西撒哈拉	57.0	210.0
中国	66.0	130.0
美国	10.0	40.0
南非	15.0	25.0
约旦	9.0	17.0
俄罗斯	2.0	10.0
以色列	1.8	8.0

叙利亚	1.0	8.0
突尼斯	1.0	6.0
巴西	3.3	3.7
塞内加尔	0.5	1.6
多哥	0.3	0.6
其他国家	10.0	20.0
全球合计	176.9	479.0

进入 21 世纪后，随着全球经济的快速发展，资源问题日益受到重视。磷矿资源的探勘也进入了新时代。在北非和中国等地又新发现了大型磷矿床，全球磷矿石的现时可采资源量和将来可采资源量有了大幅度的增加。表 2 是 2018 年美国地质调查所发表的最新有关磷矿资源的数据。与表 1 相比，可看出新探勘到的磷矿资源的增加速度。

表 2. 全球磷矿石开采量及已确认的具有商业开采价值的磷矿资源储量（万吨）

国名	2016 年开采量	2017 年开采量	具有商业开采价值的储量
美国	2,710	2,770	100,000
阿尔及利亚	127	130	220,000
澳大利亚	300	300	110,000
巴西	520	550	170,000
中国	13,500	14,000	330,000
埃及	500	500	130,000
芬兰	94	95	100,000
印度	200	180	6,500
以色列	395	400	7,400
约旦	799	820	130,000
哈萨克斯坦	150	160	26,000
墨西哥	170	200	3,000
摩纳哥及西撒哈拉	2,690	2,700	5,000,000
秘鲁	385	390	40,000
俄罗斯	1,240	1,250	70,000
沙特阿拉伯	420	450	140,000
塞内加尔	220	220	5,000
南非	170	180	150,000
叙利亚	—	10	180,000
多哥	85	100	3,000

突尼斯	366	370	10,000
越南	280	300	3,000
其他国家	195	194	90,000
全球合计	25,500	26,300	7,000,000

注：具有商业开采价值的资源储量是指商业开采和选矿上可以盈利的磷矿资源储量。

2018 年的全球磷矿资源中，具有商业开采价值储量推断为 700 亿吨，分布在非洲，北美，亚洲，中东，南美等 60 多个国家和地区。最大的磷矿资源位于北非，仅摩纳哥及西撒哈拉地区就有 500 亿吨的储量。中国为第 2 位，约 37 亿吨。阿尔及利亚为第 3 位，约 22 亿吨。摩纳哥，中国，阿尔及利亚，美国，叙利亚，约旦，南非，俄罗斯这 8 个国家和地区就占了全球具有商业开采价值的磷矿资源的 97.5%。图 1 是摩纳哥的 Boucraa 磷矿山的露天开采情景，图 2 是沙特阿拉伯的磷矿石专用列车运载 Al Jalamid 磷矿山开采出来的磷矿石到 Ras Al Khair 磷酸工厂去的情景。



图 1. 摩纳哥的 Boucraa 磷矿山



图 2. 沙特阿拉伯的磷矿石运载列车

磷矿与其他金属矿床不同，因为不是金属，对磁力线和红外线等不起反应，用人造卫星和飞机等进行遥测勘探相当困难。通常是通过地质资料推测有可能生成磷灰石的沉积岩的地形后，从地面进行实际勘探确认。因此，磷矿储量数据会有较大的变动。

### 三、全球主要磷矿产地的矿石种类和形成母岩

磷矿资源主要是由海洋沉积岩形成的。大规模的磷矿资源主要存在于大陆以及大西洋和太平洋的海岸线和大陆棚。北非，中国，中东和美国等地已经发现了大规模的海洋沉积岩磷矿床，进行着开采。火成岩形成的磷矿床一般比较小，已经在巴西，加拿大，芬兰，俄罗斯，南非发现了其存在，并进行了开发。据推测，将来商业上有开采价值的磷矿资源应超过 3000 亿吨。按照现在的开采速度计算，仅已经查明的具有商业开采价值的磷资源储量就可以满足 250 年以上的开采。加上未来可能发现的磷矿资源，可开采的年限就更长。因此，完全可以无视磷矿资源的短缺的言论。

产地不同，形成的磷矿种类和形成母岩亦有所不同。表 3 列出了主要磷矿产地产出的磷矿石种类和形成母岩，主要用途。

表 3. 主要产地的磷矿石种类和形成母岩，主要用途

产地	矿石种类	形成母岩	结晶状态	磷 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 含量	枸溶性磷 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 含量	主要用途
中国云南省	氢氧化氟化磷灰石	沉积岩	凝胶状，结晶构造缓弛，结合松散	16~35%	16~20%	磷酸肥料原料，部分可直接作为肥料
中国湖北省	氢氧化氟化磷灰石	变性沉积岩	凝胶状，结晶构造缓弛，结合松散	10~32%	8~18%	磷酸肥料原料
摩纳哥	氟化磷灰石	沉积岩	微细结晶	12~36%	10~15%	磷酸肥料原料
美国佛罗里达州	(氟过剩的) 氟化磷灰石	沉积岩(与砂砾，粘土一起产出)	微细结晶	10~35%	6~12%	磷酸肥料原料
约旦	氟化磷灰石	沉积岩	结晶	10~26%	6~15%	磷酸肥料原料
太平洋诸岛	磷酸三钙	鸟粪与珊瑚的沉积物	微细结晶	25~40%	20~30%	直接作为肥料

磷矿的商业价值由磷 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 含量以及磷矿石中的枸溶性磷含量所决定。

磷含量越高，从同样重量的磷矿石中就可以取出更多的磷，当然其使用价值就越大。枸溶性磷含量高的磷矿石，被 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等离子置换的比例大，其特征是结晶晶格小，结晶之间的结合松散，容易被分解。枸溶性磷的含量高的磷矿石在使用硫酸分解时，容易被分解，生产效率高，能够控制生产成本。另外，枸溶性磷的含量高的磷矿石还可以粉碎成磷矿粉后直接作为肥料使用。有名的鸟粪石 (guano) 肥料就是太平洋诸岛上堆积了数千数万年的海鸟粪与珊瑚礁的钙发生反应后形成的鸟粪石粉碎后的粉末。