

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ  
МЕЖДУВЕДОМСТВЕННАЯ КОМИССИЯ ПО КООРДИНАЦИИ РАБОТ  
В ОБЛАСТИ ПОИСКОВ ФОСФОРИТОВ И КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ  
НА ТЕРРИТОРИИ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА  
ОТДЕЛЕНИЕ ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И ГЕОХИМИИ  
МЕЖДУВЕДОМСТВЕННЫЙ  
ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ  
СЕКЦИЯ ЛИТОЛОГИИ  
ФОСФОРИТОНОСНЫХ И ГАЛОГЕННЫХ ФОРМАЦИЙ

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ответственный редактор  
канд. физ.-мат. наук *Л. Г. Гилинская*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Новосибирск · 1979

УДК 535.34+539.21+548.32

Изложены результаты экспериментального изучения фосфатов кальция и фосфатного сырья различными физическими методами. ИК-, ЭПР-, ЯГР-спектроскопия, электронная микроскопия, гамма-спектрометрия, термический анализ и другие методы использованы кристаллохимического, структурного, генетического и технологического плана в изучении практически важного минерала — апатита.

Сборник представляет интерес для научных сотрудников и специалистов, работающих в области химии и физики апатита и фосфатного сырья, а также геохимии фосфора.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ  
ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ответственный редактор  
*Любовь Галактионовна Гилинская*

Утверждено к печати  
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редактор издательства *Е. Г. Макеенко*. Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*.  
Художник *В. В. Подкопаев*. Технический редактор *А. В. Сурганова*.  
Корректор *В. В. Борисова*.

---

ИБ № 40409

Сдано в набор 28.11.78. Подписано в печать 24.10.79. МН-02285. Формат 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага типографская № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 8,4+0,7 на мел. бум. Уч.-изд. л. 11,5. Тираж 1000 экз. Заказ 342. Цена 1 р. 70 к.

---

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.  
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящем сборнике представлены работы, заслушанные на Всесоюзном семинаре «Вещественный состав фосфоритов» (Новосибирск, 1977 г.) и посвященные результатам изучения фосфатов кальция (апатита) и фосфатного сырья физическими методами. ра по вещественному составу фосфоритов приведены в самостоятельном издании.

Непрерывный поток работ, особенно возросший за последние два десятилетия, свидетельствует о неослабевающем интересе исследователей к апатиту и о насущности нерешенных вопросов в его изучении. Круг этих вопросов чрезвычайно широк в силу особенностей кристаллической структуры апатита, возможности которой весьма широки для изоморфных замещений. Изоморфные замещения и дефекты кристаллической решетки определяют свойства апатита, в том числе и практические, такие как растворимость, кристалличность, флотационные характеристики.

Общая формула апатита —  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ . Наличие различных ионов-галогенов на оси  $b_3$  обуславливает одну из особенностей его структуры. Установлено, что конечные члены (фтор-, хлорапатит и т. д.) кристаллизуются в различных типах сингоний, имеют различные пространственные группы, характерные физические и химические свойства. В природе они встречаются чрезвычайно редко. Одновалентная анионная часть природных апатитов чаще всего представлена смесью двух, а иногда и трех галогенов. Отсюда вытекает необходимость детального изучения взаимодействия ионов-галогенов в структуре.

Другая структурная особенность апатита — наличие двух координационных положений катионов кальция: Ca I (симметрия  $C_3$ ) и Ca II (симметрия  $C_{1h}$ ). В связи с этим при изучении изоморфных замещений всегда возникает вопрос о локализации ионов-примесей в структуре и способах компенсации заряда (в случае гетеровалентного замещения).

Разнообразие генезиса апатита рождает ряд вопросов при установлении его типоморфных признаков. Применение физических методов к изучению апатита способствовало решению многих вопросов в механиз-

ме изоморфных замещений, пониманию кристаллохимических и структурных особенностей матрицы.

В вышедшей в 1975 г. книге «Физика апатита»\* были изложены результаты изучения апатита методами спектроскопии (ЭПР, ЯМР, ИК). Сборник привлек внимание исследователей и получил признание у нас в стране и за рубежом. Предлагаемое исследование можно рассматривать как попытку очередной систематизации новых результатов экспериментального изучения апатита физическими методами.

Материалы сборника способствуют правильному пониманию фазико-химических особенностей апатита, в частности, и его генезиса, что особенно необходимо для научного прогнозирования фосфатопоисковых работ.

---

\* Физика апатита. Новосибирск, «Наука», 1975. 114 с.

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Многообразие состава и структурных особенностей природных соединений с апатитовой структурой, слагающих фосфорные руды морского и континентального происхождения, является следствием различия условий их осаждения и постгенетических

До настоящего времени нет единого мнения о физико-химических условиях образования карбонатсодержащих апатитов. Некоторые исследователи считают, что единственно приемлемым механизмом образования карбонатапатита является замещение иона карбоната на фосфатный ион в осадочных карбонатных породах в процессе диагенеза (Prevear, 1967). Относительно разделения на самостоятельные типы (курскит, франколит и т. д.) карбонатсодержащих апатитов также продолжается дискуссия (Блисковский, 1976; Бушинский, 1977). Решение этих и других вопросов, касающихся условий образования апатитов, возможно лишь путем изучения равновесий в водных системах, содержащих в качестве стабильных фаз эти соли.

В настоящей работе приведены данные многолетних исследований по изучению равновесных систем, в которых образуются наиболее распространенные в природе апатиты с различными изоморфными замещениями. При 25°С изучены равновесия в системах:  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере воздуха,  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере инертного газа и атмосфере воздуха. Система  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере инертного газа была изучена нами ранее (Чайкина, Никольская, 1973).

Равновесие в системах изучалось методом изотермической растворимости. Время достижения равновесий было от шести месяцев до четырех лет. Достижение равновесия определяли по установлению в жидкой фазе постоянного значения рН (потенциометр ЛПМ-60 М, точность  $\pm 0,02$ , объем микроячейки 1,5 мл), а также по постоянству состава жидкой фазы. При изучении систем в атмосфере воздуха последний продувался через реакционные сосуды три раза в неделю. В качестве инертного газа использовался очищенный от  $\text{CO}_2$  азот.

Анализ на фосфор в жидких фазах производился колориметрически, а в твердых — цитратным методом (Окнина, 1961). Кальций определялся трилонометрически с гидроном II (Владимиров, Шульгина, 1962), в твердых фазах анализ на кальций дублировался также весовым методом (Окнина, 1961), фтор определялся в жидких фазах после отделения от фосфатов по методу В. М. Чайкиной, В. В. Коноваловой, (1975), а в твердых фазах после отгона — титрованием азотнокислым торием (Окнина, 1961). Карбонаты в жидких фазах определяли по методу Смита (Smith, 1917), в твердых — газовольметрически.

Идентификацию твердых фаз проводили также методом рентгенофазового анализа (прибор ДРОН-05,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) и инфракрасной спектроскопии (на приборе UR-10 в виде таблеток с KBr и суспензии в вазелиновом масле). Рентгенофазовым методом идентифицировали флюорит, образующийся в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ ,

а также кальцит, присутствующий в самой щелочной области систем  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ , изученных в атмосфере воздуха. Апатиты, вследствие их высокой дисперсности, не давали четких дифрактограмм. Для идентификации апатитов, образующихся во всех изученных системах, наиболее надежным оказался метод инфракрасной спектроскопии.

Проблемой карбонатсодержащих апатитов занимается большое количество исследователей на протяжении многих десятилетий. Немало работ посвящено структурным особенностям этих соединений (Young, 1975; Bonel e. a., 1975). Изучение равновесий в системах, содержащих в твердой фазе карбонатапатит, проводилось ранее главным образом в системе  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  (Klement e. a., 1942; Смирнов, 1972; Simpson, 1964). Однако в присутствии карбоната натрия растворимость карбонатапатита увеличивается во много раз, и поэтому концентрация  $\text{P}_2\text{O}_5$  в равновесных растворах с карбонатапатитом в этих условиях превышает содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в морской воде в сотни и тысячи раз (Ames, 1959).

Нами впервые изучена часть системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  в условиях атмосферного воздуха ( $P_{\text{CO}_2} \sim 0,03$  атм), в области низких концентраций  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO}$ , представляющей наибольший интерес для геохимии. В системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при рН жидкой фазы ниже 5,84 (рис. 1, точки 1, 2) равновесной твердой фазой, по данным химического анализа и ИК-спектроскопии (рис. 2, спектры 1 и 2), является  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

При более высоких значениях рН образуются соединения переменного состава. По данным химического анализа, эти соединения представляют собой два типа гидроксилкарбонатапатитов. Тип I — непрерывный ряд соединений переменного состава (обозначим их ГКА-I), занимающий значительную область системы в пределах рН-5,84—7,54 (рис. 1, точки 3—10). Результаты химического анализа этих твердых фаз указывали

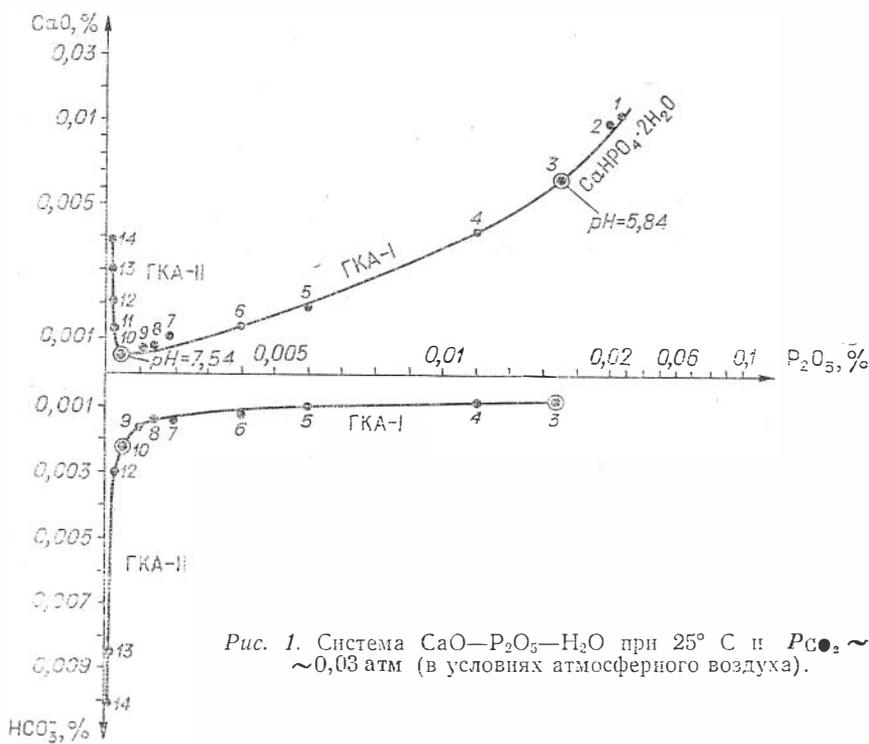
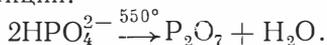


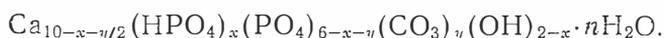
Рис. 1. Система  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{CO}_2} \sim 0,03$  атм (в условиях атмосферного воздуха).

на дефицит кальция, который в данной системе может компенсироваться лишь за счет иона водорода. Гидроксилapatиты, содержащие в своей структуре  $\text{HPO}_4^{2-}$ -группы и характеризующиеся недостатком кальция, были нами найдены в качестве стабильных твердых фаз в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ , изученной в атмосфере инертного газа (Чайкина, Никольская, 1973). Наличие  $\text{HPO}_4^{2-}$ -групп в ГКА-I было подтверждено методом ИК-спектроскопии: после прокаливания этих гидроксилкарбонатапатитов в течение 6 ч при  $550^\circ\text{C}$  на ИК-спектрах (рис. 2, б, спектры 3 и 7) четко проявилась  $740\text{ см}^{-1}$ , характерная для мостиковых связей  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  (Кисловский и др., 1977), что говорит об образовании пирофосфата в результате дегидратации апатитов (Веггу, 1967) по реакции:



Причем в ИК-спектрах прокаленного при тех же условиях образца из более щелочной области системы полоса при  $740\text{ см}^{-1}$  не обнаружена (см. рис. 2, б, спектр 13).

ИК-спектры гидроксилкарбонатапатитов типа I представлены на рис. 2 (спектры 3—9). На этих спектрах в области колебаний  $\text{PO}_4^{3-}$  тетраэдра наблюдаются обычные для апатита полосы поглощения: при  $565$  и  $605\text{ см}^{-1}$ , обусловленные деформационным колебанием  $\nu_4$ , и полосы при  $1050$ ,  $1100$  и  $970\text{ см}^{-1}$  — валентными колебаниями  $\nu_3$  и  $\nu_1$  (Герцберг, 1949). Присутствие в структуре апатита карбонатного иона проявляется в виде полос при  $1420$  и  $1460\text{ см}^{-1}$  за счет валентных колебаний и полосы при  $880\text{ см}^{-1}$  — деформационного колебания группы  $\text{CO}_3^{2-}$  (Wopel, e. a., 1975). В области деформационного колебания воды (Юхневич, 1973) имеются полосы при  $1630\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2), а в области валентных колебаний — слабые широкие полосы при  $3400-3450\text{ см}^{-1}$  (на рис. 2 не показаны). Следует отметить, что на спектрах всех образцов ГКА-I имеется плечо при  $630\text{ см}^{-1}$ , характерное для либрационного колебания  $\text{OH}$ -групп гидроксилapatита. По данным химического анализа, учитывая результаты ИК-спектроскопии, соединения этого ряда можно описать формулой:



Это нестехиометрические гидроксилкарбонатапатиты, в которых часть ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  замещена карбонатными ионами. Компенсация зарядов при этом замещении происходит, по-видимому, за счет образования вакансий в положении кальция. Их структуру предположительно мож-

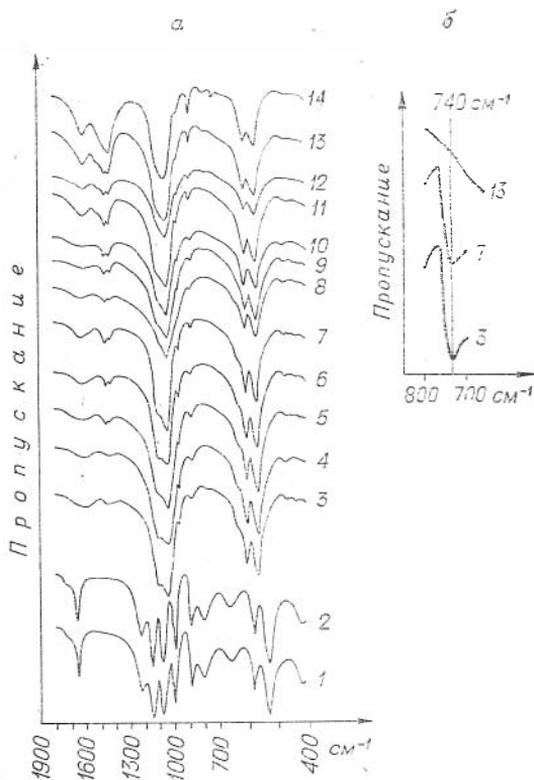


Рис. 2. ИК-спектры твердых фаз системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{CO}_2} \sim 0,03$  атм (а) и некоторых фаз, прокаленных при  $550^\circ\text{C}$  (б) (номера спектров соответствуют номерам точек рис. 1).

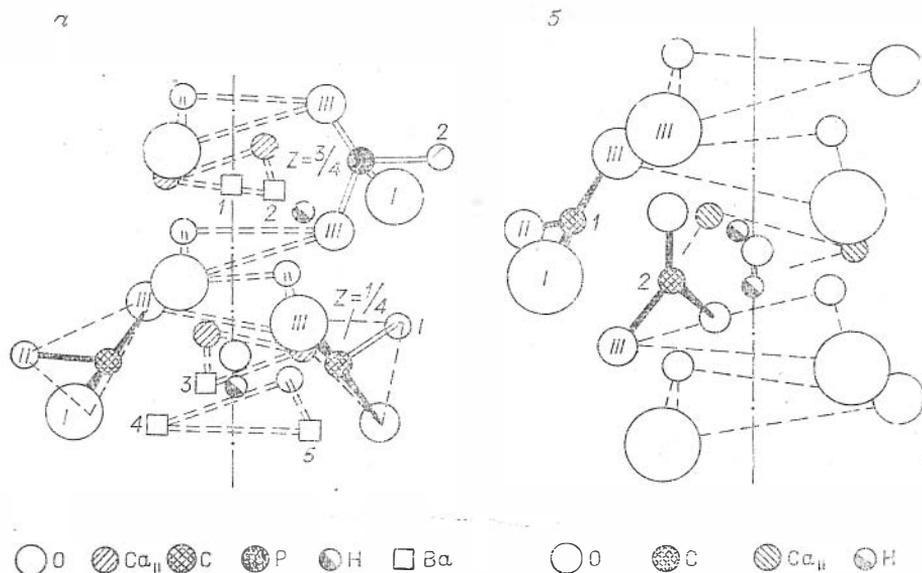


Рис. 3. Схема структуры гидроксилкарбонатапатита I (а) и II (б).

но представить схемой, изображенной на рис. 3, а. Возможно, что образующиеся вакансии занимает вода, в значительных количествах (часто более 10%) входящая в структуру гидроксилкарбонатапатитов.

Гидроксилкарбонатапатиты типа II (ГКА—II) характеризуются очень низкими концентрациями  $P_2O_5$  в равновесной жидкой фазе, близкими к концентрации в морской воде, и относительно широким интервалом концентраций в жидкой фазе ионов  $Ca^{2+}$  и  $HCO_3^-$  (см. рис. 1, точки 10—14). Твердые фазы этой области системы  $CaO-P_2O_5-CO_3-H_2O$  содержат 2—5%  $CO_3^{2-}$ -ионов. В точке 14 самой щелочной области системы содержал

обусловлена присутствием в нем кальцита, идентифицированного рентгенофазовым анализом и методом ИК-спектроскопии по характерной полосе  $720\text{ см}^{-1}$  деформационного колебания связей карбонатного иона в кальците и его валентного колебания с полосой при  $1430\text{ см}^{-1}$ , которая в этом образце перекрыла дублет  $1420$  и  $1465\text{ см}^{-1}$  колебания карбонатного иона в структуре апатита.

ИК-спектры ГКА—II отличаются от ГКА—I. В области валентных колебаний  $PO_4^{3-}$ -иона в ИК-спектрах ГКА—II (рис. 2, спектры 10—14) не обнаруживается полоса при  $1100\text{ см}^{-1}$ , отсутствует также полоса либрационного колебания  $OH^-$ -группы при  $630\text{ см}^{-1}$ . На ИК-спектрах ГКА—II в области частот  $1500-1520\text{ см}^{-1}$  появляется плечо, которое пока не идентифицировано. Возможно, что оно обусловлено наличием в структуре апатита карбонатных групп, замещающих не только валентные положения  $PO_4^{3-}$ -групп. Известно, что замещение фосфатных ионов на карбонатные приводит к возникновению дефектов в структуре апатита; по мнению Бонеля (Bonel e. a., 1975), компенсация зарядов при замещении фосфатного иона карбонатным происходит за счет образования вакансий в положении ионов  $Ca_{II}^{2+}$  и  $OH^-$ -групп. При этом в каналах вдоль оси  $6_z$  возникают полости диаметром  $4-5\text{ \AA}$ . Плоский  $CO_3^{2-}$ -ион при длине связи  $C-O$  около  $1,43\text{ \AA}$  (Дей, Селбин, 1976), по-видимому, может занимать эти полости. Наличие в ГКА—II значительного количества  $CO_3^{2-}$ , иногда большего, чем при замещении только  $PO_4^{3-}$ -иона,

дает право предполагать, что карбонатные группы могут находиться в двух положениях. Одна из них локализуется в положении  $\text{PO}_4^{3-}$ -тетраэдра, а вторая, по-видимому, может занимать область, где возникли вакансии  $\text{Ca}_{\text{II}}^{2+}$  и  $\text{O}_{\text{III}}$  при замещении фосфат-иона карбонатным.

В структурной схеме, для ГКА-II (см. рис. 3, б) второй карбонатный ион занимает вакантные положения  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{O}_{\text{III}}$ . Эта схема позволяет предположить, что в местах вакансий  $\text{OH}^-$ -групп локализуется вода, содержание которой достигает 17%. Не исключено, что эта вода связана с карбонат-ионом. Представление о возможности внедрения воды в структуру ГКА-II в положение  $\text{OH}^-$ -групп основано на следующих данных. Как указывалось выше, в ИК-спектрах воздушно-сухих образцов ГКА-II не была обнаружена полоса при  $630 \text{ см}^{-1}$  либрационного колебания  $\text{OH}^-$ -группы гидроксилapatита. В то же время полоса деформационного колебания воды была в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , что возможно для асимметрично нагруженной молекулярной воды. После отжига образцов при  $200^\circ\text{C}$  полоса при  $1600 \text{ см}^{-1}$  оставалась без изменения, а после прокаливании при  $600^\circ\text{C}$  сместилась до  $1630 \text{ см}^{-1}$ , при этом появилась полоса при  $630 \text{ см}^{-1}$ , характерная для  $\text{OH}^-$ -групп в гидроксилapatите. Все это говорит о том, что вода играет значительную роль в структуре гидроксилкарбонатapatитов. Возможно, что структурные нарушения, возникающие вдоль оси  $b_3$  при внедрении в структуру апатита ионов карбоната и молекул воды, являются причиной изменения симметрии  $\text{PO}_4^{3-}$ -тетраэдра, что подтверждается отсутствием в ИК-спектрах ГКА-II полосы при  $1100 \text{ см}^{-1}$  колебания  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона.

Система  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  была изучена при  $25^\circ\text{C}$  в атмосфере инертного газа (азота). Эта система изучалась ранее (Farr e. a., 1962; Diff, 1971), однако до сих пор нет единого мнения относительно характеристики существующих в ней равновесных твердых фаз. Нами была изучена часть системы, включая концентрации в жидкой фазе:  $\text{P}_2\text{O}_5$  до 4,18% и  $\text{CaO}$  до 1,04%, в присутствии F-иона. Область низких концентраций  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO}$  представляет особый интерес для геохимии, так как в природе апатиты образуются в условиях, близких к этой области системы. Равновесная диаграмма системы приведена на рис. 4.

В изученной части системы согласно данным химического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии существуют следующие твердые фазы: 1) флюорит —  $\text{CaF}_2$ , 2) гидрофторapatит — ГФА, т. е. фторapatит, содержащий  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионы и существующий при pH ниже 7,10; ГФА можно представить общей формулой:  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-y}\text{F}_2$ ; 3) фторapatит — ФА, существующий в узких пределах концентраций  $\text{P}_2\text{O}_5$  от 0,03 до 0,1 мг/л; 4) гидрофторгидроксилapatит — ГФГА, содержащий  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионы и существующий при pH ниже 6,72; его состав можно представить формулой:  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH}, \text{F})_2$ ; 5) фторгидроксилapatит — ФГА, существующий при pH выше 6,70 в узких пределах концентраций  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Состав ФГА соответствует общей формуле:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_2$ .

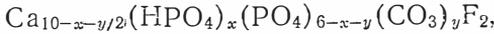
Существование в системе ГФГА и ГФА было также подтверждено методом ИК-спектроскопии: на ИК-спектрах этих фаз, прокаленных при  $550^\circ\text{C}$ , появилась полоса поглощения при  $740 \text{ см}^{-1}$ , характерная для мостиковых связей  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  (Кисловский и др., 1977). На рис. 5 показаны характерные ИК-спектры прокаленных ГФА и ГФГА, для сравнения приведен спектр фторapatита, где отсутствует  $\text{HPO}_4^{2-}$ -группа. Равновесная диаграмма системы (см. рис. 6) отображает границы существования вышеперечисленных твердых фаз по концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  и фтор-иона.

В природных условиях кислые группы  $\text{HPO}_4^{2-}$  едва ли могут оставаться в структуре соединения без сомнения. Известно, что апатиты



щие  $\text{HPO}_4^{2-}$ -групп в своей структуре, но содержащие значительно больше карбонатных ионов, чем ФГКА-I. Фторгидроксилкарбонатапатиты в природе могут образовываться в условиях, когда содержание фтор-иона в растворе менее 2 мг/л.

Состав гидрофторкарбонатапатитов (ФКА-I) можно представить общей формулой:



где  $2 > x > y$ .

ИК-спектры ФКА-I весьма своеобразны (рис. 7, спектры 1—8). В области валентных колебаний  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона наряду с полосами при 975, 1050, 1100  $\text{cm}^{-1}$  появляется полоса, а иногда плечо при 1070—1075  $\text{cm}^{-1}$ . Следует отметить, что содержание карбонатного иона в гидрофторкарбонатапатитах было невысоким и не превышало 1,48%. Содержание  $\text{HCO}_3^-$ -иона в равновесных растворах при pH ниже 6 было настолько низким, что используемым нами методом (Smith, 1917) не было обнаружено.

ИК-спектры ФКА-II в значительной степени отличаются от таковых для ФКА-I. В области валентных колебаний  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона имелось лишь две полосы поглощения (рис. 7, спектры 9—11): 975  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная колебанием  $\nu_1$ , и 1050  $\text{cm}^{-1}$  — колебанием  $\nu_3$  иона  $\text{PO}_4^{3-}$  в отличие от

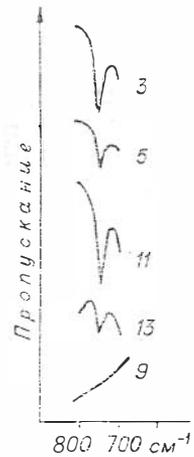


Рис. 5. ИК-спектры гидрофторапатитов, гидрофторгидроксилапатитов и фторапатита, прокаленных при 550°C (номера спектров соответствуют номерам точек рис. 4).

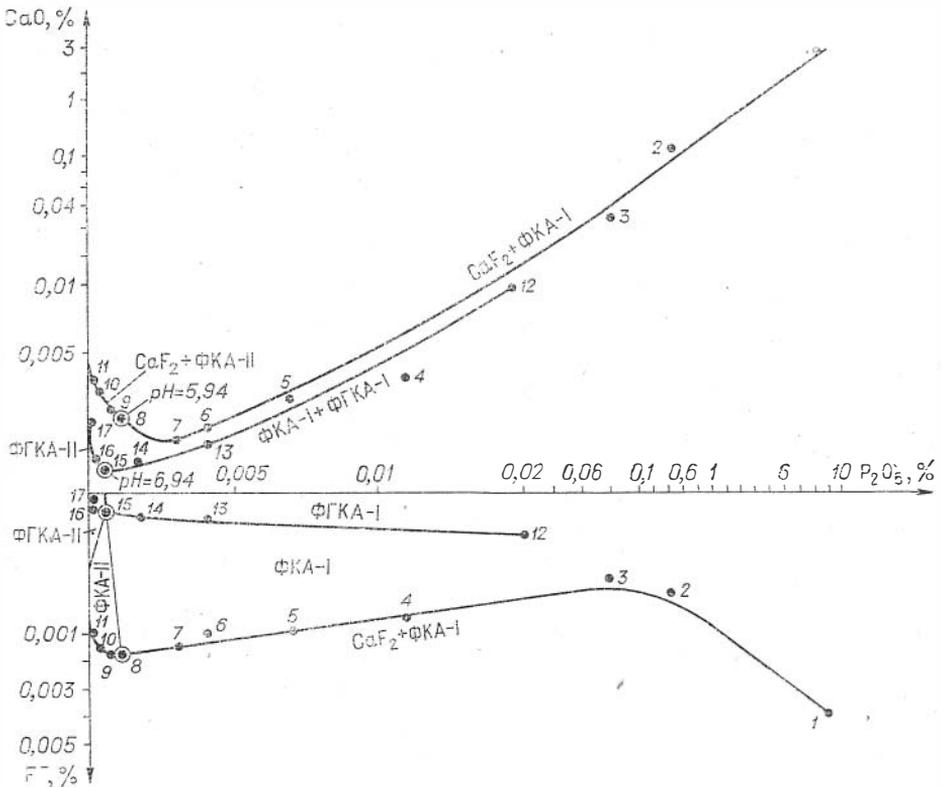


Рис. 6. Система  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при 25°C и  $P_{\text{CO}_2} \sim 0,03$  атм (в условиях атмосферного воздуха).

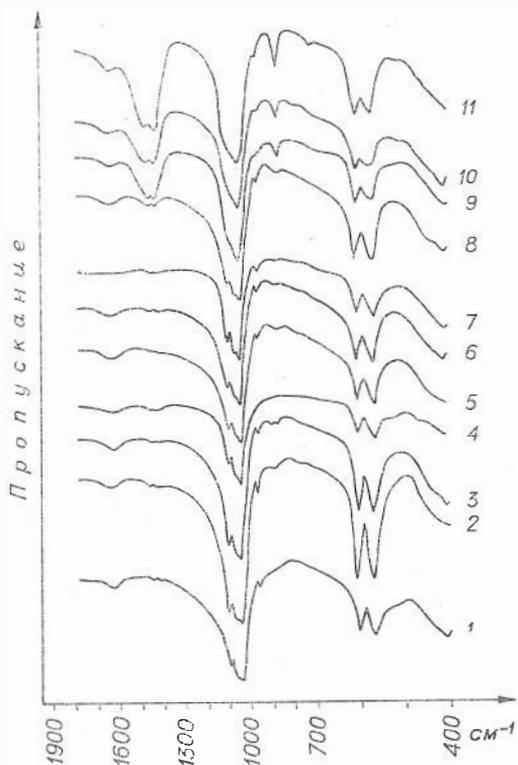


Рис. 7. ИК-спектры твердых фаз системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $\text{P}_{\text{CO}_2} \sim 0,03$  атм (номера точек рис. 6).

и по своему составу и строению близки к фторкарбонатапатитам желваковых фосфоритов, обычно называемых курскитом.

**Выводы.** 1. Во всех изученных нами системах в области низких значений рН найдены фосфаты кальция переменного состава, содержащие в структуре  $\text{HPO}_4^{2-}$ -группы.

2. В системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ , изученной при  $25^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха, имеется два ряда соединений переменного состава: гидроксилкарбонатапатиты-I, содержащие в своей структуре  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионы, и гидроксилкарбонатапатиты-II, существующие при рН выше 7,5 и не содержащие  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионов. Эти два типа соединений отличаются по количеству входящего в структуру карбонатного иона и, по-видимому, по его положению в структуре. Различия структуры и состава гидроксилкарбонатапатитов типов I и II выявляются данными ИК-спектрокопии и химического анализа.

3. В изученной части системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $\text{P}_{\text{CO}_2}=0$  существует пять твердых фаз: флюорит, гидрофторапатит — ГФА, фторапатит — ФА, гидрофторгидроксилапатит — ГФГА, фторгидроксилапатит-ФГА. Гидрофторапатиты и гидрофторгидроксилапатиты существуют в широких пределах концентраций  $\text{P}_2\text{O}_5$  и рН. Фторапатит и фторгидроксилапатит занимают узкую область системы с очень низкими значениями концентраций  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

4. В системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха найдено пять фаз: флюорит и четыре типа соединений переменного состава — фторкарбонатапатиты двух типов — ФКА-I, содержащие  $\text{HPO}_4^{2-}$ -

ИК-спектра ФКА-I, имеющего в этой области 4 полосы: 975, 1050, 1975 и  $1100\text{ см}^{-1}$ . Вырождение валентных колебаний  $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ -иона во ФКА-II, вероятно, происходит вследствие изменения координационного окружения и симметрии  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона за счет нарушения связей между фосфатным тетраэдром и ионами кальция. Возможно, в ФКА-II, как и в ГКА-II, карбонатные группы могут занимать не только положение  $\text{PO}_4^{3-}$ -тетраэдра, но и локализоваться в положении вакансий  $\text{Ca}_{\text{II}}^{2+}$  и  $\text{O}_{\text{III}}$  замещенного фосфата.

Фторкарбонатапатиты-I существуют в широких пределах концентраций  $\text{P}_2\text{O}_5$ , содержат не более 1,5% карбонатного иона и по своему составу и строению близки к фторкарбонатапатитам геосинклинальных областей, обычно называемых франколитом.

Фторкарбонатапатиты-II существуют в довольно узких пределах концентраций  $\text{P}_2\text{O}_5$  и при более высоком значении рН содержат до 5% входящего в структуру  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона

ноны, и ФКА-II, не содержащие  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионов, а также фторгидроксил-карбонатапатиты двух типов — ФГКА-I, содержащие  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионы, ФГКА-II, не содержащие

ФКА-I по своему составу и структуре близки к соединениям, слагающим фосфорные руды геосинклинальных областей, обычно называемых франколитом; ФКА-II близки по составу и структуре к фосфатам желваковых фосфоритов, так называемому курскиту. Таким образом, соединения ряда франколита и курскита образовались в различных условиях, по-видимому, имеют различную структуру и являются двумя самостоятельными типами соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

- Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М., «Мир», 1966. 188
- Блисковский В. З. Геохимия и особенности концентрации элементов-примесей в фосфоритах. Автореф. канд. дис. М., 1969. 24 с.
- Блисковский В. З. О курските и франколите. — «Литология и полезные ископаемые», 1976, № 3, с. 75—84.
- Бушинский Г. И. Франколит и курскит как разновидности апатита. — В кн.: Вещественный состав фосфоритов. Тезисы Всесоюзного семинара. Новосибирск, 1977, с. 8.
- Владимиров Л. В., Шульгина М. И. Прямое определение кальция в присутствии магния и фосфатисна. — В кн.: Новые методы анализа и исследования в основной химии. М., ОНТИ НИУИФ, 1962, с. 18—24.
- Дей Д., Селбин Д. Теорет
- Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949. 648 с.
- Кисловский Л. Д., Кнубовец Р. Г., Черенкова Г. И. Признаки конденсации тетраэдров в структуре апатита. — «Докл. АН СССР», 1977, т. 232, № 3, с. 581—583.
- Окнина В. А. Методы химического
1961. 143 с.
- Смирнов А. И. Вещественный состав и условия форми
- фосфор
- Чайкина М. В., Никольская Ю. П. Система  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—Ca(OH)}_2\text{—H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . — «Изв. СО АН СССР. Сер. хим.», 1973, вып. 5, с. 43—45.
- Чайкина М. В., Коновалова В. В. О поглощении фосфат-ионов карбонатом цинка при определении фтора
- № 12, с. 2405—2408.
- Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М., «Наука», 1973. 208 с.
- Ames J. B. The genesis of carbonateapatites. — «Economic geology», 1959, v. 54, p. 829—841.
- Berry E. E. The structure and composition of some calcium deficient apatites. — «Journ. inorg. nucl. Chem.», 1967, v. 29, p. 317—327.
- Bonel G., Labarthe J. C., Vignoles C. — Contribution a l'etude structurale des apatites carbonatées de type B. — In: Physico-Chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique. Paris, edition du centre national de la recherche scientifique., 1975, N 230, p. 117—125.
- Duff E. J. Orthophosphates. Part II. The Transformation bruschite—fluorapatite and Monetite—Fluorapatite in Aqueous Potassium Fluoride Solution. — «Journ. of the Chem. Soc. Section A. Inorg. Physical Theoretical.», 1971, N 1, p. 33—38.
- Duff E. J. Orthophosphates. Part IV. Stability relationships of orthophosphates within the Systems  $\text{CaO—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  and  $\text{CaF}_2\text{—CaO—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  under aqueous Conditions. — «Journ. Chem. Soc. Section A», 1971, N 8, p. 921—926.
- Duff E. J. Orthophosphates. Part V. Phase Equilibria in the System Calcium Oxide—Phosphorus Pentoxide—Calcium Fluoride—Water along the Fluorapatite—Hydroxyapatite Join under aqueous conditions. — «Journ. Chem. Soc., Sec. A.», 1971, N 11, p. 1895—1898.
- Farr T. D., Tarrbuton, G., Lewis H. System  $\text{CaO—P}_2\text{O}_5\text{—HF—H}_2\text{O}$  at  $25^\circ$  and  $50^\circ$ . — «Journ. of phys. Chem.», 1962, v. 66, N 2, p. 318—321.
- Klement R., Hüter F. und Köhrer K. Bildet sich Carbonatapatit in wässrigen Systemen? — «Z. für Elektrochemie», 1942, B. 48, s. 334—336.
- Prevear D. R. Shallow water phosphorites. —
- p. 562—575.
- Simpson D. The nature of alkali carbonate apatites. — «American mineralogist», 1964, v. 49, p. 363—376.

Smith I. H. Estimation of phosphoric acid and phosphates by alkalimetric methods.— "Journ. of Society of Chem. Industry", 1917, v. 36, pp. 415—417.

Young R. A. Some aspects of cristal structural mod sico — Chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique. Paris, Editions du Centre National de la recherche scientifique, 1975, N 230, p. 21—40.

*З. В. Васильева*

## К ВОПРОСУ О ДЕФИЦИТЕ ОДНОВАЛЕНТНОЙ ГРУППЫ В АПАТИТЕ

В исследовании апатита, одного из наиболее природе минералов, несмотря на полуторавековую историю его изучения, имеется ряд нерешенных вопросов. К таким вопросам относится проблема дефицита одновалентной группы или проблема оксиапатита.

Впервые на недостаток галоидов в химическом составе природного апатита в 1883 г. обратил внимание Дж. Фэ́лькер (Voelcker, 1883), который предложил недостающую часть одновалентной группы компенсировать кислородом. Позднее, в 1912 г., А. Роджерс (Rogers, 1912) на основании многочисленных анализов, имеющих дефицит галоидов, пришел к выводу о существовании «фэ́лькеритовой молекулы» с  $\text{CaO}$ , которая замещает  $\text{CaF}_2$  (при написании формулы апатита в виде двойной соли:  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2 - 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$ ).

Термин «оксиапатит» был введен для объяснения изменчивости состава синтезированного гидроксилапатита с отношением  $\text{Ca} : \text{P}$  1,33—2,0, получаемого осаждением из растворов. В геологической литературе оксиапатитом стали называть апатит, в котором предполагалось изоморфное замещение одновалентных ионов  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$  и  $\text{OH}$  кислородом. Формула конечного члена такого изоморфного ряда должна была бы соответствовать  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{25}$ , однако она не согласуется со структурными данными апатита. Доказано, что элементарная ячейка апатита состоит из 10Ca, 6P, 24O и 2F и включает в себя 42 иона (Naray—Szabo, 1930; Mehmel, 1930), в то время как в формуле оксиапатита имеется только 41 ион. Исследования систем  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  как в водных растворах, так и в расплавах проводились в разное время многими исследователями. Наиболее подробно эти системы и синтетические объекты этих систем были изучены Дж. Трёмелем и его соавторами (Trömel, 1932; Trömel, Möller, 1932; Kögber, Trömel, 1932). Работами этих авторов убедительно доказано, что оксиапатита в виде твердой фазы ни в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , ни в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  не существует.

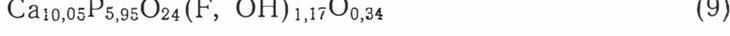
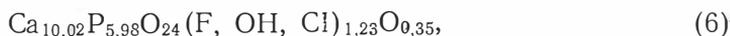
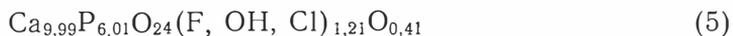
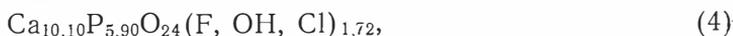
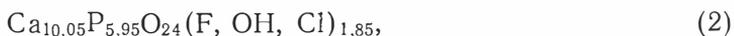
Несмотря на экспериментальные данные, полученные указанными исследователями, вопрос об изоморфном замещении фтора, хлора и гидроксильной группы кислородом продолжает обсуждаться в литературе с разных позиций. Так, при исследовании системы  $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$  Л. Меркер и Х.Вондрачек (Merker, Wondratschek, 1960) установили, что при быстром охлаждении богатого свинцом расплава образуется оксипироморфит состава  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  (минерал со структурой апатита). Е. Дж. Янг и Е. Л. Мунсон (Young, Munson, 1966) описали фторхлороксиапатит из одной пегматитовой жилы штата Колорадо (США). Дж. Тромбе и Г. Монтель (Trombe, Montel, 1972) считают, что образование оксиапатита происходит при нагревании карбонатапатита типа А в вакууме при температуре между 800—1000°С. По-прежнему имеются и возражения против существования оксиапатита. В последнем издании «Система минералогии» (1954) высказано предположение, что недостаток одновалентной группы объясняется возможными аналитическими ошибками. Д. Макконнелл, касаясь проблемы оксиапатита, отмечает, что с кристаллохимической точки зрения в структуре апатита два одновалентных иона  $\text{F}$  или  $\text{OH}$  не могут заместиться одним двухвалентным

ионом кислорода. По его мнению, свободная позиция занята молекулами  $H_2O$  (McConnell, 1965); возможны также систематические ошибки в анализе апатита (McConnell, Heu, 1969). На основе термодинамических данных доказывается, что оксиапатит в природных условиях в присутствии воды, как стабильная твердая фаза, существовать не может, он немедленно замещается гидроксилapatитом (Михайлов, 1971).

Таким образом, проблема оксиапатита до сих пор остается нерешенной. Представление автора по этому вопросу менялось. При изучении изоморфных замещений в апатите было высказано сообщение, что определение воды и фтора в апатите представляет большие трудности, и здесь могут быть допущены аналитические ошибки, в связи с чем дефицита одновалентной группы нет и формула оксиапатита  $Ca_{10}P_6O_{25}$  невозможна (Васильева, 1958). Но опыт изучения химического состава апатита из различных месторождений Советского Союза показал, что при самых тщательных анализах чисто отобранного апатита по разработанной автором схеме удовлетворительных результатов получить не удастся — при расчете формулы апатита постоянно наблюдается некоторый недостаток одновалентной группы, который вынуждает к признанию существования оксиапатита. Особенно наглядно это проявилось при анализе из ультраосновных — щелочных пород Ковдора, который был определен как оксигидроксилфторапатит (Римская-Корсакова и др., 1968). При исследовании химического состава апатита из кимберлитов и близких к ним пород Якутии, также имеющего недостаток F, OH и Cl, было обращено внимание на то, что и введение в формулу апатита кислорода для компенсации валентности не улучшает общего вида формулы. Действительно, при равенстве положительных и отрицательных зарядов формульные коэффициенты не соответствуют коэффициентам апатита с идеальной формулой  $Ca_{10}P_6O_{24}(F, Cl, OH)_2$ . Такая же картина наблюдается и в образцах апатита из ультраосновных — щелочных пород Маймеча-Котуйской провинции, Ковдорского массива и др. Химические составы некоторых образцов такого апатита приведены в таблице.

Рассматриваемые образцы апатита характеризуются ограниченными изоморфными замещениями как в катионной, так и в анионной части. Небольшие количества стронция, марганца, серы и других элементов, установленные анализом, при расчете формулы присоединены к главным компонентам в соответствии с их свойствами. Примечательно, что одновалентная группа в этих образцах представлена в основном фтором, но содержания его весьма низкие (иногда не превышают 1,08%), хлор, как правило, отсутствует или содержится в сотых долях процента. Вода в них, как показали предыдущие исследования (Васильева, 1976), не полностью представлена гидроксильными группами апатита, которые удаляются при температуре  $1400^\circ$ , часть ее выделяется при более низкой температуре —  $800-900^\circ C$ .

Вычисленные формулы, отражающие реальный состав проанализированных образцов апатита, имеют следующий вид:



Химический состав и удельный вес образцов апатита\*, имеющих дефицит одновалентной группы

| Компоненты                     | 1       | 2      | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      | 11      |
|--------------------------------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 41,48   | 41,44  | 41,35   | 40,75   | 41,20   | 41,43   | 41,75   | 41,54   | 41,03   | 41,02   | 30,24   |
| SO <sub>3</sub>                | 0,05    | 0,05   | 0,02    | He опр. | 0,05    | 0,05    | 0,19    | 0,29    | 0,10    | He опр. | He опр. |
| CaO                            | 55,18   | 54,83  | 55,23   | 53,87   | 55,19   | 53,06   | 55,63   | 55,53   | 55,12   | 54,83   | 40,32   |
| SiO                            | 0,35    | 0,29   | 0,35    | 0,57    | 0,25    | 0,35    | 0,30    | 0,16    | 0,25    | 0,06    | 0,05    |
| MnO                            | 0,06    | 0,05   | 0,07    | 0,19    | Ст.     | 0,04    | 0,03    | 0,25    | 0,20    | 0,10    | 0,30    |
| MgO                            | 0,11    | 0,36   | He обн. | 0,20    | 0,20    | 0,24    | 0,32    | He обн. | He обн. | He обн. | He обн. |
| TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,54    | 0,25   | 0,40    | 0,70    | 0,10    | He обн. | 0,24    | 0,35    | 0,88    | »       | 0,10    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,03    | 0,06   | 0,04    | 0,14    | 0,10    | 0,05    | 0,04    | 0,02    | 0,10    | »       | 0,58    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,01    | 0,01   | 0,04    | 0,05    | 0,01    | 0,08    | 0,004   | 0,002   | 0,002   | 0,05    | 0,20    |
| K <sub>2</sub> O               | 0,03    | 0,02   | 0,01    | 0,03    | He обн. | 0,02    | 0,01    | 0,002   | 0,02    | 0,016   | 0,002   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,17    | 0,19   | 0,13    | 0,36    | 0,24    | 0,19    | 0,23    | 0,20    | 0,15    | 0,005   | 0,05    |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 0,89    | 0,92   | 0,95    | 0,86    | 0,42    | 0,49    | 0,41    | 0,57    | 0,51    | 0,43    | 0,38    |
| F                              | 1,98    | 1,99   | 1,86    | 2,07    | 1,32    | 1,51    | 1,56    | 1,81    | 1,08    | 1,64    | 1,39    |
| Cl                             | He обн. | 0,12   | 0,08    | 0,07    | 0,03    | 0,05    | He обн. | He обн. | He обн. | 0,12    | 0,08    |
| CO <sub>2</sub>                | 0,26    | 0,50   | 0,53    | 0,39    | 0,98    | 0,22    | 0,24    | He опр. | 0,69    | He обн. | He обн. |
| Нераствор. ост.                | He обн. | 0,09   | 0,05    | 0,65    | 0,15    | 0,20    | 0,01    | He обн. | 0,80    | »       | »       |
| Сумма                          | 101,14  | 101,17 | 101,11  | 100,90  | 100,24  | 99,97   | 100,96  | 100,72  | 100,93  | 100,39  | 100,73  |
| O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>  | 0,83    | 0,84   | 0,78    | 0,87    | 0,55    | 0,63    | 0,66    | 0,76    | 0,45    | 0,69    | 0,58    |
| Сумма                          | 100,31  | 100,33 | 100,33  | 100,03  | 99,69   | 99,34   | 100,30  | 99,96   | 100,48  | 99,70   | 100,15  |
| Уд. вес                        | 3,23    | 3,09   | 3,10    | 3,03    | 3,18    | 3,10    | 3,15    | 3,15    | 3,15    | He опр. | He опр. |

\* В таблице представлены следующие образцы апатита. 1—4 — из кимберлитов Якутии; 1 — из трубки «Хризолитовая», Приленское поле; 2 — из тайки «Снежинка», Чомурдахское поле; 3 — из трубки «Светлая», Алашкское поле; 4 — из трубки 47/2—А.5—6 — из ультраосновных — щелочных пород Маймеча-Котуйской провинции (из материалов Л. С. Егорова); 5 — из магнетит-апатитовой породы, массив Ыратаас, из эрилит-апатитовой породы, массив Маган. 7—9 — апатиты из ультраосновных — щелочных пород Ковдорского массива; 7 — из круглопадеющей апатит-магнетитовой жилы в ольвините; 8 — из кальцитового карбоната; 9 — из флогопит-оливин-диопсидовой породы. 10—11 — фосфатное вещество кремнисто-графитовых фосфоритов нагорья Сангилей. 10 — хорошо раскристаллизованный апатит; 11 — слабо раскристаллизованный апатит.

\*\* В сумму входят (вес. %): обр. 10—SiO<sub>2</sub> 0,70, п. п. п. 1,42; обр. 11 — SiO<sub>2</sub> 0,60, п. п. п. 26,44.

В приведенных формулах все коэффициенты отклоняются от идеальных — у кальция они, как правило, больше 10, у фосфора — меньше 6, и наибольшее несоответствие имеет коэффициент у одновалентной группы. В некоторых образцах валентность катионов равна валентности анионов без прибавления кислорода, но формулы имеют недопустимые для кристаллической структуры апатита дробные коэффициенты. Отношение Са:Р, которое у апатита составляет 1,667, в данных образцах обычно выше этого значения (1,69—1,8). Таким образом, в химическом составе апатита наблюдаются такие отклонения, которые не могут быть объяснены изоморфным замещением одновалентных ионов F и OH двухвалентным кислородом.

Отмеченные особенности химического состава и формул апатита объясняются неоднородностью апатита. Наблюдения показали, что прозрачные зерна апатита размером 0,5—0,25 мм, обработанные разбавленной HCl в течение 2—3 мин (без нагревания), растворяются неравномерно. Под биноклем отчетливо видно, что одни участки зерен остаются прозрачными, другие становятся замутненными. При микроскопическом изучении в отраженном свете полированных шлифов обработанного подобным образом апатита наблюдаются контуры «кристаллов», которые, вероятно, представляют собой полости выщелачивания. Наиболее ярко полости выщелачивания выражены у апатита из вермикулитового карьера Ковдорского массива, которые часто имеют форму хорошо образованных кристаллов (см. Приложение I, фиг. 1). Аналогичная картина наблюдается у других образцов апатита из месторождения Ковдор, а также апатита кимберлитов Якутии, Ессейского апатитового месторождения и др. Однако на некоторых зернах и кристаллах можно видеть полости выщелачивания, которые имеют форму пирамиды (см. Приложение I, фиг. 2). Наблюдаемые полости выщелачивания, как правило, закономерно ориентированы относительно кристаллографических форм апатита, в котором они образованы.

Необходимо отметить, что плотность распространения полостей выщелачивания неравномерна как в отдельных зернах, так и в одном зерне одного и того же образца.

Для сравнения данные образцы апатита были сопоставлены с образцами апатита, у которых содержание фтора составляет больше 3%. Это — апатит из гранитного пегматита Мамо-Чуйского района и апатит из кварцевой жилы шеелитового месторождения Каракамыш. В этих образцах при обработке разбавленной HCl при тех же условиях полости выщелачивания не образуются, поверхности зерен растворяются равномерно.

Таким образом, химический состав апатита, в котором установлен дефицит одновалентной группы, а также обнаруживаемые в результате растворения полости выщелачивания дают основание предположить, что в данных образцах кроме апатита присутствует еще один фосфат кальция, находящийся с ним в эпитакическом сростании. Этот фосфат, отличающийся от апатита большей растворимостью, по-видимому, имеет иные, чем у апатита, соотношения между кальцием и фосфором и не содержит в своем составе фтора и гидроксила. Остаток Са и Р за вычетом апатита, рассчитанного по одновалентной группе, имеет отношение примерно 2 : 1. Наиболее близко к этому значению отношение кальция к фосфору у апатита из кимберлитов Якутии. Реальным фосфатом кальция подобного состава является тетракальциевый фосфат  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ .

Впервые этот наиболее основной фосфат кальция был обнаружен в 1883 г. Г. Хильгенштоком (Hilgenstock, 1883) в томасшлаках среди других фосфатов, а также силикофосфатов кальция. Дальнейшее изучение побочных продуктов, образующихся при переработке богатого фосфором чугуна в сталь томасовским процессом, подтвердило суще-

ствование фосфата кальция состава  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , получившего название хильгенштокит. Тетракальциевый фосфат был установлен также в продуктах синтеза высокотемпературных систем  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  в богатой кальцием области (Trömel, 1932 и др.). В водных растворах соединение такого состава не известно. До сих пор не известен и минерал с аналогичной формулой.

Первое описание кристаллов тетракальциевого фосфата встречается в работе А. Гроддека и К. Броксмана (Groddek, Broockmann, 1884), которые отнесли их к ромбической сингонии. Более детальное исследование этого соединения, проведенное Х. Бюкингом и Г. Линком (Bücking, Linck, 1887), позволило им также приписать тетракальциевому фосфату ромбическую сингонию. Позднее Х. Шнайдерхён (Schneiderhöhn, 1932), описав кристаллы тетракальциевого фосфата, установил их триклинный характер.

Рентгеновские сведения о тетракальциевом фосфате, выделенном из томасшлака, были сообщены Г. Трёмелем и Хр. Заминером (Trömel, Zamminer, 1959), которые изучили также морфологию и оптические свойства этого соединения. Полученные ими данные послужили основанием для отнесения тетракальциевого фосфата к ромбической сингонии. Дальнейшее исследование соединения с формулой  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , проведенное на искусственных кристаллах, полученных из равномолярной смеси  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$  при нагревании  $1500^\circ\text{C}$  в течение 24 ч в вакууме (Brown, Epstein, 1965; Dickens и др., 1973), дало возможность авторам установить для него моноклинную сингонию и решить его кристаллическую структуру.

Имеющиеся в литературе сведения о тетракальциевом фосфате позволяют охарактеризовать его следующим образом. Обычно встречается в пустотах томасшлака в виде мелких тонкопластинчатых кристаллов, диаметр которых иногда достигает 10—20 мм, толщина 0,5—1 мм (см. Приложение I, фиг. 3). Твердость 3,5, уд. вес 3,06. Бесцветный или окрашен в светло-коричневый цвет, блеск стеклянный. Оптически двусосный, положительный. Показатели преломления:  $N_g = 1,658$ ,  $N_m = 1,650$ ,  $N_p = 1,649$ . Наиболее характерной особенностью тетрафосфата кальция является его способность к полисинтетическому двойникованию, которое особенно отчетливо наблюдается в полированных шлифах, протравленных 2%-ной лимонной кислотой (Schneiderhöhn, 1932). Отмечается структурное сходство между  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  и апатитом, подчеркивается близость их элементарных ячеек (Dickens и др., 1973) и показателей преломления (Schneiderhöhn, 1932). Примечательно, что в шлаках тетракальциевый фосфат и апатит находятся в постоянном парагенезисе. Х. Шнайдерхён наблюдал параллельно ориентированное срастание этих двух минералов, а также включения тетракальциевого фосфата в апатите.

Приведенные данные о тетракальциевом фосфате свидетельствуют о том, что высказанное выше предположение об эпитактическом срастании этого минерала с апатитом представляется весьма вероятным.

Апатит, содержащий примесь тетракальциевого фосфата, по сравнению с апатитом без его примеси характеризуется более низким удельным весом, большей хрупкостью и трещиноватостью; при определении в них микротвердости наблюдается сильное расхождение результатов в различных частях зерна; на отпечатке много трещин и сколов.

Таким образом, наличие в апатите включений тетракальциевого фосфата исключает необходимость существования оксиапатита с сомнительной формулой  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{O}$  для объяснения в нём дефицита одновалентной группы.

Изоморфное замещение фтора и гидроксильной группы кислородом в структуре апатита возможно в том случае, если в последнем имеются другие гетеровалентные замещения. В частности, таким замеще-

нием может быть замещение двухвалентного кальция трехвалентными редкими землями.

Апатит такого состава был найден в рудопроявлении Мушугай-Худук. Химическим анализом в нем определено (вес. %) :  $P_2O_5$ —30,12;  $SiO_2$ —4,19;  $SO_3$ —3,42;  $CaO$ —46,10;  $SrO$ —0,44;  $MnO$ —0,09;  $BaO$ —0,05;  $MgO$ —0,05;  $TR_2O_3$ —13,50;  $Fe_2O_3$ —0,15;  $Na_2O$ —0,35;  $F$ —2,80;  $Cl$ —0,02; сумма с поправкой на кислород 100, 11. Этот апатит также содержит значительно меньше фтора, чем требуется для апатита с идеальной формулой  $Ca_{10}P_6O_{24}F_2$ . При обработке его разбавленной  $HCl$  включения  $Ca_4P_2O_9$  не были обнаружены, но четко выявились зоны (см. Приложение 1, рис. 4), которые, как показало микрозондовое исследование, различаются по соотношению слагающих апатит компонентов. При выводе формулы для компенсации недостающей отрицательной валентности был введен кислород и оказалось, что формула, получившая выражение  $Ca_{9,15}TR_{0,92}P_{4,72}S_{0,43}Si_{0,78}O_{24}F_{1,64}O_{0,36}$  достаточно хорошо соответствует идеальной формуле апатита.

В Северном Прибайкалье А. М. Портновым (Портнов и др., 1970) был встречен оксиапатит, в состав которого входят 13,03%  $TR_2O_3$  и 14,7%  $SrO$ .

С лантаном синтезирован оксиапатит состава  $Ca_8La_2P_6O_{24}O_2$ , в котором выдержано структурное требование для апатита — элементарная ячейка содержит 42 атома (Köber, Trömel, 1932).

В качестве трехвалентного иона, изоморфно замещающего кальций в структуре апатита кроме редких земель может быть также  $Mn^{3+}$ . Предположение о таком замещении было высказано автором в 1958 г. для апатита, образование которого связано с гранитными пегматитами литиевого типа, относящимися к альбитовому замещающему комплексу (Васильева, 1958).

Схематически названные изоморфные замещения можно представить как  $Me^{2+} + F^- \leftarrow Me^{3+} + O^{2-}$ .

В структуре апатита возможны и другие гетеровалентные изоморфные замещения, когда для компенсации валентности требуется замена одновалентной группы  $F$  и  $OH$  кислородом.

Все вышесказанное относилось к апатиту магматического, гипогенного генезиса. Минералогии фосфатного вещества фосфоритов в литературе уделяется большое внимание. В настоящее время на основании данных химического и рентгеноструктурного анализов фосфатные минералы фосфоритов отнесены к фторапатиту. Однако большинство исследователей отмечают значительные трудности в изучении фосфатного вещества фосфоритов, так как оно слагается высокодисперсными фосфатными минералами (размер их не превышает 5 мкм), полностью отделить которые от сопутствующих минералов не представляется возможным. Действительно, многочисленные химические анализы фосфатного вещества, выделенного самым тщательным образом из различного типа фосфоритов (Смирнов, 1972 и др.), как правило, содержат нерастворимый остаток, существенные количества  $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ , иногда  $MgO$ , не являющиеся изоморфной примесью апатита. Часто присутствует  $SiO_2$ , которая, как показали предыдущие исследования автора (Васильева, 1968 и др.), содержится в образцах апатита метасоматического генезиса. В анализах постоянно отмечаются значительные количества  $CO_2$  (иногда 5—6%).

Вопрос о роли углерода в структуре апатита обсуждается много лет советскими и зарубежными авторами. Подавляющее большинство исследователей считают, что углерод входит в структуру апатита. Однако по вопросу о местоположении углерода в структуре апатита единого мнения нет. Лишь небольшое число исследователей с сомнением относится к изоморфному вхождению углерода в структуру апатита и ищет другие объяснения присутствия  $CO_2$  в анализах апатита.

Приведенные данные о химическом составе фосфатного вещества фосфоритов не позволяют с большой достоверностью рассчитать химическую формулу слагающих их фосфатных минералов. Поэтому основное значение в диагностике фосфатного вещества фосфоритов принадлежит рентгеновскому методу.

Автором изучены два образца апатита из кремнисто-графитных фосфоритов нагорья Сангилен (юго-восток Тувы), относящихся к хорошо раскристаллизованной и плохо раскристаллизованной разновидностям (Боровская и др., 1973). Образцы апатита были тщательно отделены от сопутствующих минералов, что видно из их химического анализа (см. таблицу, 10, 11). Из посторонних примесей отмечаются незначительные количества  $\text{SiO}_2$  (примесь кварца),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и существенные количества графита (входит в потерю при прокаливании). При пересчете этих анализов на формулу апатита также обнаруживается недостаток одновалентной группы (F, OH, Cl). Принимая во внимание наличие в магматическом апатите примеси тетракальциевого фосфата, можно предположить, что и в фосфатном веществе фосфоритов наряду с апатитом присутствует другой фосфат кальция, не содержащий в составе одновалентных ионов. Остаток кальция и фосфора за вычетом апатита, отвечающего формуле  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})_2$ , имеет отношение не 2:1, как у тетракальциевого фосфата, а 1,76:1 и 1,87:1. Фосфат кальция с таким отношением Ca:P неизвестен. Однако необходимо заметить, что, как неоднократно отмечалось (Schleede, 1932; Trömel, Möllner, 1932 и др.), осадки фосфатов кальция, образующихся из растворов, как правило, имеют переменный состав. В зависимости от условий осаждения (температуры и щелочности раствора, прокалывания осадков и т. д.) апатит может образоваться совместно с дифосфатом кальция  $\text{CaHPO}_4$ , трифосфатом  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , октакальциевым фосфатом  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и другими соединениями кальция и фосфора.

Характерно, что и в образцах апатита магматического генезиса кальций и фосфор, не вошедшие в состав апатита, не всегда имеют отношение 2:1. Это обстоятельство можно объяснить несколькими причинами: аналитическими ошибками в определении состава такого сложного минерала, недостаточной чистотой анализируемого материала (на поверхности зерен апатита часто наблюдается порошковатый налет, вероятно, вторичных фосфатов кальция), а также возможным присутствием в нем фосфата кальция иного состава по сравнению с тетракальциевым фосфатом, тем более, что в апатите, как отмечалось выше, установлена вода, удаляющаяся при более низкой температуре, чем гидроксильные группы, входящие в состав апатита.

Многие авторы обращают внимание на то, что дебаеграммы таких фосфатов кальция, как  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  и  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , имеют большое сходство между собой и близки дебаеграмме апатита. Рентгеноструктурные исследования двух последних соединений показали, что их структуры подобны структуре апатита. Известно также, что упомянутые фосфаты кальция имеют показатели преломления, близкие показателю преломления апатита, и ИК-спектры их существенно не отличаются от ИК-спектров апатита.

Таким образом, диагностика фосфатных минералов, слагающих фосфатное вещество фосфоритов, представляет значительные трудности.

Следует заметить, что растворимость в различных растворителях у фосфатов кальция различна. Так, в отличие от апатита тетракальциевый фосфат растворим в лимонной кислоте. Различная растворимость фосфатов кальция имеет большое значение для технологической переработки фосфатных руд. Поэтому совершенно необходимо тщательное изучение природы фосфатных минералов, слагающих фосфатное вещество фосфоритов, а также их состава и свойств.

В заключение отметим, что наблюдающийся в химическом составе апатита дефицит одновалентной группы обусловлен двумя причинами: 1) присутствием тетракальциевого фосфата  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , встречающегося главным образом в апатите с ограниченными изоморфными замещениями, 2) гетеровалентными изоморфными замещениями, широко представленными в апатите. В этом случае недостаток F, OH и Cl вызван изоморфным замещением этих ионов кислородом.

## ЛИТЕРАТУРА

- Боровская И. С., Васильева З. В., Кудеяров И. С.** О фосфатном веществе фосфоритов нагорья Сангилен (юго-восток Тувы).— В кн.: Рудоносность осадочных пород. М., «Наука», 1973, с. 103—113.
- Васильева З. В.** О роли марганца в апатитах.— «Зап. Всес. минер. о-ва», 1958. ч. 87, вып. 4, с. 455—468.
- Васильева З. В.** Минералогические особенности и химический состав апатита.— В кн.: Апатиты. М., «Наука», 1968, с. 31—56.
- Васильева З. В.** Апатиты из кимберлитов и близких к ним пород Якутии.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 3, с. 74—82.
- Михайлов А. С.** Существует ли в природе карбонатапатит и оксиапатит?— «Труды геол. института (Казань)», 1971, № 3, с. 111—117.
- Портнов А. М., Дубинчук В. Т., Столярова Т. Н.** О природном редкоземельном оксиапатите.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 192, № 4, с. 881—884.
- Римская-Корсакова О. М., Васильева З. В., Рыжова Р. И., Соколова Е. П.** Апатиты ковдорского массива.— В кн.: Минералогия и геохимия. Вып. 3, Л., ЛГУ, 1968, с. 82—86.
- Система минералогии.** Т. II, полутом 2, М., ИЛ, 1954. 302 с. Авт.: Дж. Ж. Дэна, Э. С. Дэна, Ч. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель.
- Смирнов А. И.** Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М., «Недра», 1972. 195 с.
- Brown W. E., Epstein E. F.** Crystallography of tetracalcium phosphate.— "J. Res. Natl. Bur. Stand.", 1965, v. 69A, p. 547—551.
- Bücking H., Link G.** Ueber die Zusammensetzung des Thomasschlacke.— "Stahl. und Eisen", 1887, N 4, S. 245—249.
- Dickens B., Brown W. E., Kruger G. J., Stewart J. M.**  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , tetracalcium diphosphate monoxide. Crystal structure and relationships to  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  and  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ .— "Acta crystallogr.", 1973, v. B29, N 10, p. 2046—2056.
- Groddeck A., Broockmann K.** Ueber Krystalle aus Blasenräumen der Thomasschlacke.— "Stahl und Eisen", 1884, N 3, S. 141—142.
- Hilgenstock G.** Eine neue Verbindungen von  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{CaO}$ .— "Stahl und Eisen", 1883, N 9, S. 498.
- Körber F., Trömel G.** Untersuchungen über Kalk—Phosphorsäure— und Kalk—Phosphorsäure—Kieselsäure—Verbindungen.— "Zftf. Electrochem.", 1932, B. 38, N 8a, S. 578—582.
- McConnell D.** Deficiency of phosphate ions in apatite.— "Naturwissenschaften", 1965, H. 8, S. 183.
- McConnell D., Hey M. H.** The oxyapatite (voelckerite) problem.— "Mineral Magazine", 1969, v. 37, N 286, p. 301—303.
- Mehmel M.** Über die Structur des Apatits. I.— "Zftf. Krist.", 1930, B. 75, S. 323—331.
- Merker L., Wondratschek H.** Der Oxypropromorphit  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  und der Ausschnitt  $\text{Pb}_4\text{P}_2\text{O}_9$ — $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  des Systems  $\text{PbO}$ — $\text{P}_2\text{O}_5$ .— "Zftf. Anorg. u. Allgem. Chem.", 1960, B. 306, H. 1, S. 25.
- Náray — Szabó St.** The structure of apatite  $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$ .— "Zftf. Krist.", 1930, B. 75, S. 387—389.
- Rogers A. F.** Dahllite (podolite) from Tonopah, Nevada; voelckerite, a new basic calcium phosphate; remarks on the chemical composition of apatite and phosphate rock.— "Amer. J. Sci.", 1912, v. 33, p. 475.
- Schleede A., Schmidt W., Kindt H.** Zur Kenntnis der Calciumphosphate und Apatite.— "Zftf. Elektrochemia und angewandte physikalische Chemie", 1932, B. 38, N 8a, S. 633.
- Schneiderhöhn H.** Mikroskopisch-optische Untersuchungen der Schmelzen.— "Mitt. Kais. Willh.—inst. Eisenforsch.", 1932, B. 14, Lief. 3, S. 35.
- Trombe J. Ch., Montel G.** Sur l'oxyapatite phosphocalcique.— "Comptes Rendus Acad. Sci.", 1972, v. 274, serie C, N 12, p. 1169—1172.
- Trömel G.** Untersuchungen über die Bildung eines halogenfreien Apatits aus basischen Calciumphosphaten.— "Zftf. physik. Chem. (A)", 1932, B. 158, S. 422.
- Trömel G., Möller H.** Die Bildung schwer löslicher Calciumphosphate aus wässriger Lösung und die Beziehungen dieser Phosphate zur Apatitgruppe.— "Zftf. anorg. allgem. Chemie", 1932, B. 206, S. 227—240.

Trömel G., Zaminer Ch. Untersuchungen an den Kristallen der Thomasschlacke.—“Arch. Eisenhüttenwesen”, 1959, H. 4. S. 209.

Voelcker Y. Ueber die chemische Zusammensetzung des Apatits.—По реферату “Zftf. Krist.”, 1883, B. 9.

Young E. I., Munson E. L. F — Cl — oxy — spatite and sphene from Cristal Lode pegmatite near Eagle, Colorado.—“Amer. mineral.”, 1966, v. 51, p. 1476—1493.

*Р. Г. Кнубовец*

## НЕКОТОРЫЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Фосфатные руды генетически следует разделить на две основные группы — экзогенные (фосфоритовые) и эндогенные (апатитовые). Фосфаты кальция обеих групп относят к одной и той же структуре — апатитовой (пространственная группа  $R\bar{6}_3/m$ , формула  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ), хотя прецезионные структурные исследования экзогенных фосфатов невозможны, ввиду отсутствия монокристаллов, размеры которых были бы достаточны для такого изучения. Дифрактограммы порошковых образцов дают картину, весьма близкую к апатитовой с незначительным изменением параметров элементарной ячейки.

Хорошо известно, что фосфаты кальция из фосфоритов разных месторождений значительно различаются по своему химическому составу, физико-химическим и технологическим свойствам. Попытка систематизации природных фосфатов на основе таких важных в практическом отношении свойств, как растворимость, удельная поверхность, реакционная способность, привела к выводу об определяющей роли степени замещения фосфат-иона карбонат-ионом в фосфатном минерале (Вейдерма, 1975).

Механизм такого замещения остается самым неясным вопросом в кристаллохимии апатита (McConnell, 1973).

Карбонат-ион, как правило, присутствует во всех апатитах, однако его содержание в эндогенных образцах всегда на 1—2 порядка меньше, чем в осадочных фосфатах. Фосфаты кальция фосфоритов имеют ряд существенных кристаллохимических особенностей, отличающих их от апатитов высокотемпературного происхождения (Кнубовец, 1976). Дальнейшее изучение деталей реальной структуры апатита позволило выявить некоторые не известные ранее характеристики этой структуры.

В качестве основного метода исследования использовалась ИК-спектроскопия. Спектроскопические методы, дающие информацию о локальном распределении отдельных атомов и групп в твердом теле, представляются весьма перспективными для уточнения реальной структуры. Дифракционные методы дают возможность определять параметры только усредненной элементарной ячейки с усредненными координатами атомов. Метод рентгеноструктурного анализа может приводить к кажущейся высокосимметричной структуре, не обнаруживая реального понижения симметрии (Meiner, 1973). В кристаллографии широко распространено явление псевдосимметрии, связанное обычно с полисинтетическим двойникованием структуры с более низкой симметрией. В случае структуры апатита такое предположение представляется весьма вероятным после обнаружения у некоторых апатитов пиро- и пьезоэлектрических свойств, не совместимых с симметрией группы  $R\bar{6}_3/m$ , а требующих более низкой симметрии.

Систематическое исследование большого числа природных и синтезированных фосфатов кальция выявило наличие в реальной структуре апатита признаков конденсации тетраэдров (Кисловский и др., 1977),

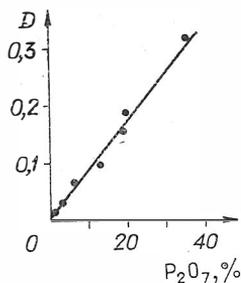


Рис. 1. Зависимость оптической плотности полосы поглощения  $725\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре фосфатного вещества фосфорита месторождения Маарду, обработанного 5%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и прокаленного при температуре до  $950^\circ$ , от содержания пирофосфатных группировок по данным бумажной хроматографии.

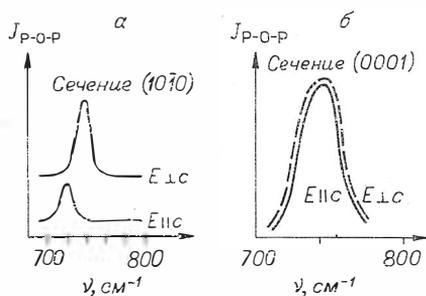


Рис. 2. Поляризационные ИК-спектры поглощения плоскопараллельных срезов монокристалла апатита из месторождения Дуранго (Мексика). а — сечение  $(10\bar{1}0)$ , б — сечение  $(0001)$ .

несмотря на то, что идеализированная дифракционная модель предполагает существование только изолированных ортофосфатных групп. Отметим, что у всех образцов предварительно тщательно оценивалась чистота изучаемой фазы методами рентгенографии и кристаллооптики.

В последние годы опубликовано большое число работ, посвященных изучению апатитов методами спектроскопии. Основные колебания комплексных анионов в структуре апатита достаточно подробно проанализированы (Levitt, Condrate, 1970; Klee, 1970). Поэтому основное внимание мы уделили слабым полосам поглощения. Было замечено, что в ИК-спектрах апатитов присутствуют одна или две полосы поглощения с частотами  $720\text{—}750\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых весьма различна для разных фосфатов. Из многочисленных опубликованных спектров только в нескольких работах зарегистрированы названные полосы поглощения, которые отнесены авторами или к колебаниям иона  $(\text{CO})^{2-}$  (Bhatnagar, 1968), или к комбинационным частотам (Klee, 1970). Проведенные исследования позволяют отнести полосы поглощения  $720\text{—}750\text{ см}^{-1}$  в спектре апатита к симметричным колебаниям мостиковых связей  $\text{P—O—P}$  диортогрупп. Доказательством такого отнесения может служить полученная прямолинейная зависимость оптической плотности полосы поглощения  $725\text{ см}^{-1}$  от количества пирофосфатных групп в образце по данным бумажной хроматографии\* (рис. 1). Для увеличения интенсивности названной полосы поглощения фосфат кальция из фосфорита месторождения Маарду подвергался специальной обработке 5%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и прокаливанию в течение часа при температуре до  $950^\circ\text{C}$ .

Если в спектрах фосфатов кальция осадочного происхождения полосы поглощения  $720\text{—}750\text{ см}^{-1}$  обычно отчетливо проявляются только после термообработки образцов, то в спектрах апатитов высокотемпературного происхождения эти полосы удается зафиксировать всегда, хотя их интенсивность меняется в широких пределах.

Исключение составили фосфориты Ухогольского месторождения из Хубсугульского бассейна, в ИК-спектре которых обнаружены колебания мостиковых связей  $\text{P—O—P}$ .

На рис. 2 приведены поляризационные ИК-спектры поглощения ориентированных срезов оптически однородного монокристалла апатита из

\* Измерения содержания пирофосфата методом бумажной хроматографии были проведены канд. хим. наук М. Э. Пылдме в лаборатории чл.-кор. АН ЭССР М. А. Вейдерма в Таллинском политехническом институте, за что автор выражает им искреннюю благодарность.

месторождения Дуранго. Из спектров видно, что более высокочастотная полоса поглощения  $745\text{ см}^{-1}$  соответствует ориентации мостиковых связей перпендикулярно гексагональной оси кристалла, более низкочастотная полоса  $720\text{ см}^{-1}$  — параллельно этой оси.

Симметричные колебания мостиковых связей  $\text{P—O—P}$  пирофосфатов детально изучены (Лазарев, 1968). Показано, что эти колебания являются наиболее температурно чувствительной характеристикой пирофосфатов; термообработка образцов резко меняет интенсивность полос поглощения в интервале  $720\text{—}750\text{ см}^{-1}$  и приводит к появлению саттелитов, отстоящих на десятки обратных сантиметров.

Неожиданным оказался тот факт, что наличие мостиковых связей  $\text{P—O—P}$ , свидетельствующих об объединении фосфатных тетраэдров, характерно не для карбонатсодержащих скрытокристаллических фосфатов, детали структуры которых остаются дискуссионными, а для кристаллических апатитов, структура которых по результатам дифракционного изучения должна была состоять только из изолированных ортофосфатных групп. При этом выяснилось, что для апатитов разных месторождений могут быть различные зависимости интегральных интенсивностей полос поглощения симметричных колебаний мостиковых связей  $\text{P—O—P}$  от интегральных интенсивностей полос поглощения колебания  $\nu_3$  карбонат-иона (рис. 3). Можно предположить, что это связано с различным катионным составом апатитов.

Была выявлена прямо пропорциональная зависимость интенсивности колебаний связей  $\text{P—O—P}$  от интенсивности полос поглощения валентных колебаний гидроксильных групп, образующих водородные связи вдоль оси кристалла (рис. 4). Следует отметить различия этих зависимостей для апатитов разных геохимических типов. В ИК-спектрах апатитов с дефицитом фтора, в которых наряду со связями  $\text{OH}\dots\text{F}$  наблюдаются заметные связи  $\text{OH}\dots\text{O}$ , отчетливо проявлялись две полосы  $\text{P—O—P}$  связей:  $750$  и  $720\text{ см}^{-1}$ , причем более низкочастотная полоса, коррелирующая со связью  $\text{OH}\dots\text{O}$ , обычно была менее интенсивна (рис. 5). В кооперативной системе колебаний ионов  $(\text{PO}_4)^{3-}$  в апатите при установлении мостиковых связей следует ожидать возрастание ангармоничности собственных колебаний ортофосфатных ионов. Действительно, такая зависимость наблюдается: интенсивность первого обертона колебания  $\nu_3$  иона  $(\text{PO}_4)^{3-}$  для ряда групп апатита оказалась пропорциональной интенсивности колебаний мостиковых связей  $\text{P—O—P}$  (рис. 6).

Интересные результаты о характере конденсации фосфатных тетраэдров под воздействием прокаливании были получены при изучении превращений Егорьевской фосфатизированной древесины. При температурах прокаливании выше  $600^\circ\text{C}$  наблюдались регистрируемые изменения параметров элементарной ячейки фосфата (рис. 7).

Интегральные интенсивности колебаний мостиковых связей  $\text{P—O—P}$  с частотами  $720$  и  $745\text{ см}^{-1}$  меняются с температурой: увеличение интенсивности одного колебания совпадает с уменьшением интенсивности другого, но в обоих случаях изменения носят экстремальный характер (рис. 8). Дополнительным доказательством конденсации фосфатных тетраэдров при прокаливании Егорьевской фосфатизированной древесины служат данные рентгеновского дифракционного анализа (табл. 1). На рентгенограммах образцов, прокаленных при  $800^\circ\text{C}$ , обнаруживается фаза  $\text{CaO}$  по отражению  $d=2,40\text{ \AA}$ ; при более высоких температурах содержание  $\text{CaO}$  увеличивается и появляется второе отражение с  $d=1,69\text{ \AA}$ . Эти отражения свободны от наложения линий фосфата. Кроме того, при прокаливании выделяется фаза  $\text{CaF}_2$ , главные отражения которой накладываются на соответствующие отражения апатитовой структуры. Присутствие свободного  $\text{CaF}_2$  обнаруживается

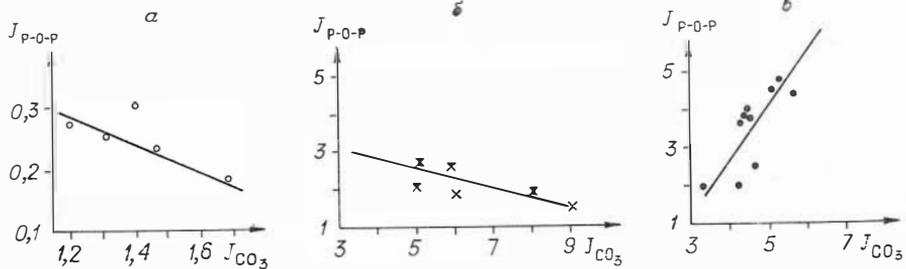


Рис. 3. Зависимость интегральных интенсивностей полос поглощения симметричных колебаний мостиковых связей Р—О—Р от интегральных интенсивностей полос поглощения колебания  $\nu_3$  карбонат-ионов в ИК-спектрах природных апатитов. а — Больше-Тагнинский массив; б — Маймеча-Котуйская провинция; в — месторождение Белая Зима.

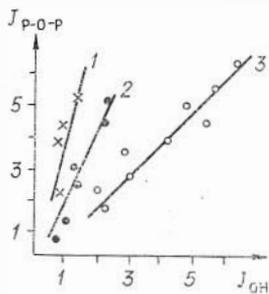


Рис. 4. Зависимость интегральных интенсивностей полос поглощения симметричных колебаний мостиковых связей Р—О—Р от интегральных интенсивностей валентных колебаний гидроксильных групп в ИК-спектрах природных апатитов. 1 — месторождение Белая Зима; 2 — Больше-Тагнинский массив; 3 — Маймеча-Котуйская провинция.

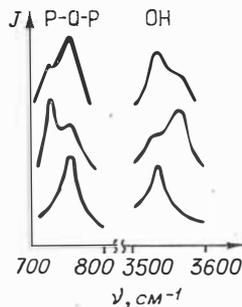


Рис. 5. ИК-спектры природных апатитов в областях колебаний связей Р—О—Р и гидроксильных групп.

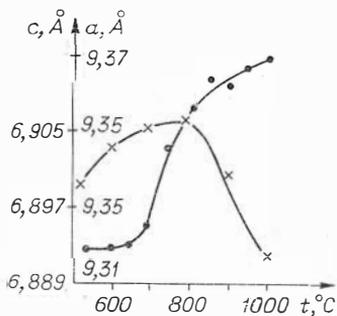


Рис. 6. Зависимость интегральных интенсивностей полос поглощения симметричных колебаний мостиковых связей Р—О—Р от интегральных интенсивностей первого обертона асимметричных валентных колебаний ортофосфатной группы в ИК-спектрах апатитов Маймеча-Котуйской провинции.

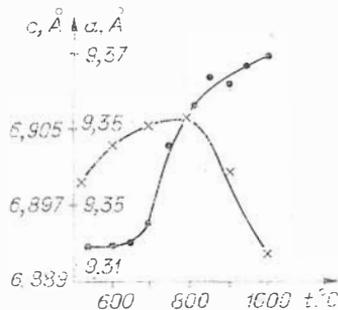


Рис. 7. Зависимость параметров элементарной ячейки Егорьевской фосфатизированной древесины от температуры прокаливания образца.

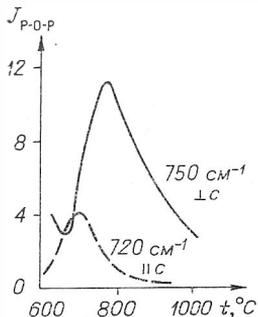


Рис. 8. Зависимость интегральных интенсивностей полос поглощения Р—О—Р связей в ИК-спектрах Егорьевской фосфатизированной древесины от температуры прокаливания образца.

по увеличению относительной интенсивности соответствующих фтористому кальцию отражений ( $d=3,16 \text{ \AA}$  и  $d=1,934 \text{ \AA}$ ). Отсутствие  $\text{CaF}_2$  в исходной фосфатизированной древесине и присутствие в прокаленной при  $1000^\circ\text{C}$  было доказано дифрактограммами остатков от растворения исходной и прокаленной древесины в 10%-ной соляной кислоте. Фосфатное вещество как исходной, так и прокаленной древесины полностью растворяется в 10%-ной соляной кислоте. Рентгенограмма остатка после растворения исходного образца показала, что в образце присутствовал  $\text{FeS}_2$ ; рентгенограмма остатка после растворения прокаленного фосфата свидетельствовала о наличии только фтористого кальция (при обжиге  $\text{FeS}_2$  превращается в окись железа, последняя хорошо растворяется в соляной кислоте).

При прокаливании фосфатизированной древесины структура ее делается более упорядоченной, проявляется отражение  $1\bar{1}\bar{2}2$  ( $d=2,77 \text{ \AA}$ ), которое отсутствует в исходном образце и характерно для апатита; меняются отношения интенсивностей отражений  $0004$  и  $4\bar{1}\bar{5}0$ ; меняется полуширина основных отражений таким образом, что область уширения линий приходится на диапазон температур  $600\text{--}750^\circ\text{C}$ , в котором происходят скачкообразные изменения параметров  $a$  и  $c$ , интенсивностей колебаний мостиковых связей Р—О—Р. Таким образом, создается впечатление, что фосфатизированная древесина только при термическом воздействии приобретает истинную структуру апатита. Тот же вывод напрашивается и о фосфатном веществе фосфоритов различных месторождений, поведение которых при прокаливании во многом аналогично (Кнубовец, Зубкова, 1977).

Влияние высоких температур на формирование структуры апатита у фосфатов осадочного происхождения подтверждено при исследовании синтетических образцов. По известной методике (Kühl, Nebergall,

Таблица 1

Некоторые данные рентгеновского анализа Егорьевской фосфатизированной древесины

| Температура, $^\circ\text{C}$ | Отражение $d_{1\bar{1}\bar{2}2}=2,77 \text{ \AA}$ апатита | Полуширина отражения $d_{1231_{\text{мин}}}=2,79 \text{ \AA}$ | Отражение $d=2,40 \text{ \AA}$ окиси кальция | Относительная интенсивность $d=1,936 \text{ \AA}$ (наложенные апатита и $\text{CaF}_2$ ) |
|-------------------------------|---|---|--|--|
| 20                            | Не обн.   | 20,0  | Не обн.                                      | 23   |
| 600                           | »   | 22,5  | »  | 25   |
| 750                           | »   | 25,0  | Сл.  | 29   |
| 800                           | Сл.   | 20,0  | Четко выявлено                               | 34   |
| 850                           | Четко выявлено  | 17,5  | То же  | 35   |
| 900                           | То же   | 17,5  | »  | 33   |
| 1000                          | »   | 15,0  | »  | 34   |

Примечание. Режим съемки здесь и в табл. 2: УРС-50 ИМ;  $\lambda\text{CuK}_{\alpha}$ ,  $I=10 \text{ mA}$ ,  $U=32 \text{ кВ}$ .

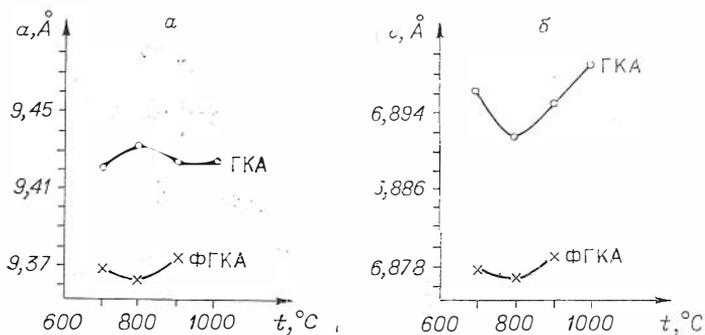


Рис. 9. Зависимость параметров  $a$  (а) и  $c$  (б) элементарной ячейки синтетических фторгидроксилкарбонатапатита и гидроксилкарбонатапатита от температуры их прокаливания.

1963) был синтезирован гидроксилкарбонатапатит и при добавлении в реагирующую смесь  $\text{NaF}_2$  получен фторгидроксилкарбонатапатит. Результаты их рентгенографического и ИК-спектроскопического изучения подтвердили определяющую роль термического воздействия и активирующую роль фтора на процесс образования асимметричных мостиковых связей  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  (рис. 9, 10). Так же, как и в случае природных фосфоритов, при этом процессе зарегистрировано выделение самостоятельных фаз  $\text{CaO}$  и  $\text{CaF}_2$  (табл. 2).

Уместно напомнить о результатах работы Германа и Даллеманге (Herрман, Dallemagne, 1961), в которой показано образование пирофосфата при прокаливании биологических апатитов, причем в весьма ощутимых количествах.

Таким образом, из совокупности приведенных результатов следует сделать вывод о существовании в реальной структуре апатита наряду с изолированными фосфатными тетраэдрами диортогрупп.

Обнаружение в ИК-спектрах симметричных валентных колебаний мостиковых связей  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  имеет принципиальное значение. Эти колебания являются запрещенными для ИК-спектров по правилам отбора, что и приводит к их высокой чувствительности к разного рода замещениям в структуре. Следует отдавать себе отчет в том, что интенсивность этих колебаний в спектрах не столько характеризует количество диортогрупп в структуре, сколько несимметричность связей  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ .

Мостиковые связи  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  играют, по-видимому, не последнюю роль при росте кристаллов. Не случайно игольчатые малофтористые апатиты содержат преимущественно связи  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ , направленные вдоль гексагональной оси, а в кристаллах фторапатита с развитым пинакOIDом сильнее проявляются связи  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ , ориентированные перпендикулярно оси. При прокаливании фосфатного вещества фосфоритов в их ИК-спектрах появляются связи  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ , и при этом всегда наблюдается увеличение размеров кристаллитов.

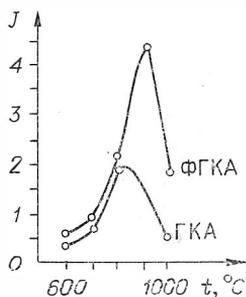


Рис. 10. Зависимость интегральных интенсивностей полос поглощения мостиковых связей  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  в ИК-спектрах синтетических фторгидроксилкарбонатапатита и гидроксилкарбонатапатита от температуры прокаливания образцов.

Некоторые данные рентгеновского анализа синтетического апатита

| Температура, °С                     | Отражение $d_{11\bar{2}2}=2,77 \text{ \AA}$ апатита | Полуширина отражения $d_{123\bar{1}}=2,79 \text{ \AA}$ , мин | Отражение $d=2,39 \text{ \AA}$ окиси кальция | Относительная интенсивность отражения $d=1,936 \text{ \AA}$ (наложение апатита и $\text{CaF}_2$ ) |
|-------------------------------------|---|--|--|---|
| <i>Гидроксилкарбонат апатит</i>     |   |  |  |   |
| 600                                 | Не обн.   | 47,5   | Не обн.                                      | 22  |
| 700                                 | Четко выявлено                                      | 32,5   | Сл.  | 27  |
| 800                                 | То же   | 27,5   | Четко выявлено                               | 28  |
| 900                                 | »   | 17,5   | То же  | 32  |
| 1000                                | »   | 17,5   | »  | 31  |
| <i>Фторгидроксилкарбонат апатит</i> |   |  |  |   |
| 600                                 | Не обн.   | 42,5   | Не обн.                                      | 24  |
| 700                                 | Намечается  | 30,0   | Четко выявлено                               | 30  |
| 800                                 | Четко выявлено                                      | 25,0   | То же  | 27  |
| 900                                 | То же   | 22,5   | »  | 35  |

Существование объединения двух тетраэдров в структуре и замена их на группу  $\text{Si}_2\text{O}_7$  были показаны в так называемом насоните — силикате со структурой апатита (Giuseppetti e. a., 1971), а также в ганомалите — силикате с промежуточной структурой между структурами насонита и апатита (Engel, 1972).

Как известно, пирофосфатный анион весьма лабилен и дает различные конформации с катионами тяжелых металлов (Mandel, 1975; Ван Везер, 1962), что определяет некоторые особенности проявления пирофосфатных групп в апатитах разных месторождений. Поэтому исследование пирофосфатных групп в апатитах может быть полезно для уточнения условий минералообразования.

Апатит встречается в самых разнообразных горных породах, кристаллизуется в широком интервале температур и давлений; наличие в апатите макроэргических связей  $\text{P—O—P}$  может оказаться весьма полезным и чувствительным индикатором эволюции геологических систем, представляющих собой, как правило, открытые системы.

Нам представляется бесспорной точка зрения о том, что четкие различия в минералогической природе фосфатного вещества, которые известны для разных типов фосфоритов, определяются не только первичными условиями образования, но и всей историей непрерывного взаимодействия минерала и среды (Соколов, 1976).

Присутствие конденсированных тетраэдров в кристаллах апатита представляет интерес и с биологической точки зрения. Структура апатита характерна для минеральной составляющей костной ткани, служащей фосфорным депо организма (Elliott, 1973), а функция и физиологическая роль низкомолекулярных полифосфатов, в первую очередь пирофосфата, в настоящее время привлекает внимание биологов и врачей (Кулаев, 1975; Шафранский, 1976; Jung e. a., 1973).

Дальнейшее применение совокупности физических методов позволит разобраться в деталях реального строения фосфатов кальция, все разнообразие которых относится к минералам со структурой апатита.

## ЛИТЕРАТУРА

- Вейдерма М. А.** Физико-химическая и технологическая характеристика природных фосфатов различных месторождений.— В кн.: Минеральные удобрения и их применение. Труды конференции. Варна, 1975, с. 37—43.
- Везер Ван, Джон Р.** Фосфор и его соединения. М., ИЛ, 1962. 687 с.
- Кисловский Л. Д., Кнубовец Р. Г., Черенкова Г. И.** Признаки конденсации тетраэдров в структуре апатита.— «Докл. АН СССР», 1977, т. 232, № 3, с. 581—583.
- Кнубовец Р. Г.** Результаты исследования фосфоритов методом инфракрасной спектроскопии.— В кн.: Литология фосфоритносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 124—137.
- Кнубовец Р. Г., Зубкова Т. В.** Рентгеновское исследование превращений фосфатного вещества фосфоритов при термической обработке.— В кн.: Тезисы докладов VII Всесоюзного совещания по рентгенографии минерального сырья. Ч. II. Львов, 1977. с. 60—61.
- Кулаев И. С.** Неорганические полифосфаты и их физиологическая роль. М., «Наука», 1975. 245 с.
- Лазарев А. М.** Колебательные спектры и строение силикатов. Л., «Наука», 1968. 347 с.
- Соколов А. С.** Литология фосфоритносных отложений — главный путь установления закономерностей образования и размещения фосфоритов.— В кн.: Литология фосфоритносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 3—12.
- Физика апатита.** Новосибирск, «Наука», 1975. 112 с.
- Шафранский Л. Л.** Опухоли костей. Алма-Ата, «Казахстан», 1976. 102 с.
- Bhatnagar Y. M.** Infrared Spectra of Mineral Apatites.— “Technology India”, 1968, v. 5, N 3, p. 189—191.
- Elliot J. C.** The problems of the composition and structure of the mineral components of the hard tissues.— “Clinical Orthopedics”, 1973, v. 93, p. 313—345.
- Engel G.** Ganomalite, an Intermediate between the Nasonite and Apatite Types.— “Naturwissenschaften”, 1972, N. 3, p. 121—122.
- Giuseppetti G., Rossi G., Tadini C.** The crystal structure of nasonite.— “Americ. Mineral.”, 1971, v. 56, p. 1174—1179.
- Herman H. and Dallemagne M.** The main mineral constituent of bone and teeth.— “Arch. Oral. Biol.”, 1961, v. 5, p. 137—154.
- Jung A., Bisaz S., Eleisch H.** The building of pyrophosphate and two diphosphonates by hydroxyapatite crystals.— “Calc. Tiss. Rev.”, 1973, v. 13, N 1, p. 269—280.
- Klee W. F.** The vibrational spectra of the phosphate ions in fluorapatite.— “Zeits. Kristallogr.”, 1970, 131, p. 95—102.
- Kühl G., Nebergall W.** Hydrogenphosphat und Carbonatapatite.— “Zeitschrift für anorg. allg. Chemie”, 1963, N 5—6, p. 313—320.
- Levitt S. R. and Condrate R. A.** The vibrational spectra of lead apatites.— “Amer. Mineral.”, 1970, v. 55, p. 1562—1572.
- Mandel N. S.** The crystal structure of calcium pyrophosphate dihydrate.— “Acta crystallogr.”, 1975, v. B31, p. 1730—1738.
- Mc Connel D.** Apatite, its crystal chemistry, mineralogy, utilization, and geologic and biologic occurrences. Wien — New York, Spriger — Verlag, 1973. 111 p.
- Meiner W. M.** Symmetry Aspects of Zeolite Framework.— In: Molecular Sieves, Ed. W. M. Meiner and J. B. Vytherhoeven, Washington, 1973, p. 38—51.

*В. Н. Столповская, Ю. Н. Занин*

### СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАЛОКАРБОНАТНЫХ ФТОРГИДРОКСИЛАПАТИТОВ ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Особенностью структуры апатита является многообразие изоморфных замещений во всех структурных позициях. Изоморфизм в апатите широко исследуется как с целью получения информации о вещественном составе минерала, так и в качестве возможного типоморфного признака.

Один из перспективных методов исследования особенностей изоморфных замещений — метод инфракрасной спектроскопии. В ИК-спектрах изоморфизм проявляется в сдвигах частот колебаний, в изменении интенсивностей полос поглощения и в усилении их диффузности. При замещении полиатомными группами появляются полосы их собственных

колебаний, в связи с чем становится важным изучение спектров в области слабых полос поглощения с помощью специальной съемки. По числу компонент расщепления вырожденных колебаний представляется возможным определить симметрию примесных центров и количество занимаемых ими неэквивалентных позиций.

Наиболее распространены в апатите замещения в группе одновалентных анионов на осях  $b_3$  и фосфатных групп карбонат-ионами. В настоящей работе методом ИК-спектроскопии исследовано более 20 природных малокарбонатных Са — Р-apatитов из различных месторождений главным образом эндогенного генезиса, с замещением в широких пределах фтора на гидроксильные группы и с близким к стехиометрическому содержанием фосфора и кальция. Подробно изучены спектры изоморфных  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов и проанализированы причины неэквивалентности их позиций в структуре. Исследованы спектры ОН-валентных и межмолекулярных колебаний в зависимости от взаимного соотношения F и ОН на осях  $b_3$ . Ниже приведены содержания (%)  $\text{CO}_2$  и F лишь для некоторых из проанализированных образцов, спектры которых далее используются в тексте:

| Образец       | F    | $\text{CO}_2$ |
|---------------|------|---------------|
| X-1           | 3,30 | 0,26          |
| И-45          | 2,48 | 0,10          |
| И-9           | 2,00 | 0,10          |
| 7536          | 1,61 | Не опр.       |
| 7562          | 1,20 | 0,84          |
| 4724 (даллит) | 0,02 | 1,11          |

Примечание. Образцы, приведенные здесь и на рисунках, взяты со следующих проявлений. Апатиты: X-1 — Хибин; И-9, И-45 — Джугджурра. Фосфориты Эстремадуры (Испания): 4724, 4734. Скогского массива; 7536, 7562 — Бфрааса; 6316 — Ковдо-

Спектры снимались на приборе UR-20 в КВг-таблетках в области  $400—3600 \text{ см}^{-1}$ , с использованием образцов большой толщины, содержащих от 5 до 9,5 мг апатита на  $1 \text{ см}^2$  таблетки. В случае необходимости удалить адсорбированную воду, маскирующую слабые полосы гидроксильных групп, пробы вместе с КВг иногда прокачивались при  $420^\circ\text{C}$  в течение 3—4 ч.

Спектры  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов в образцах с различным соотношением F и ОН не одинаковы (рис. 1). Анализ положений полос поглощения и распределения интенсивности между ними позволил выделить в структуре три наиболее многочисленных типа карбонат-ионов со следующими наборами частот ( $\text{см}^{-1}$ ):

|      | $\nu_2$             | $\nu_3$    |
|------|---------------------|------------|
| I.   | 864—866, 1426—1430, | 1453—1456, |
| II.  | 872, 1413—1417,     | 1464—1468, |
| III. | 878—880, 1433—1434, | 1456       |

Так как исследуемые образцы содержат лишь малые количества карбонат-ионов с узкими, слабо перекрывающимися полосами в спектре, частоты последних можно было определить достаточно точно. Положения полос позволяют с уверенностью связать их с ионами  $\text{CO}_3^{2-}$ , замещающими фосфатные группы.

Из сопоставления с составом проанализированных образцов следует, что тип позиции, занимаемой карбонат-ионами, определяется не содержанием их в апатите, а природой и концентрацией одновалентных анионов на шестерных осях. При содержании фтора от максимального до  $\sim 2,5\%$  ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  занимают преимущественно позиции одного типа (I набор частот). С понижением содержания фтора до 2% и ниже

в спектре наблюдаются одновременно полосы поглощения двух типов (II и III наборы частот). Два типа их с несколько иными частотами полос поглощения сохраняются и в дальитах при полной замене фтора на гидроксильные группы.

Анализ спектров поглощения в области валентных и межмолекулярных колебаний ОН-ионов показал, что при частичном замещении гидроксильных групп фтором также наблюдается неэквивалентность в их положении, характер которой определяется взаимной концентрацией этих анионов.

Спектр валентных ОН-колебаний представлен полосами в области  $\sim 3570 \text{ см}^{-1}$  (О—Н...О-колебания) и  $\sim 3540 \text{ см}^{-1}$  (О—Н...F-колебания). Присутствие в спектре и взаимная интенсивность этих двух полос использовались наряду с данными химического анализа для контроля состава апатитов на шестерных осях. Максимумы обеих полос слегка сдвигаются в зависимости от степени замещения F на ОН. Заметно меняется и форма полосы  $3540 \text{ см}^{-1}$ : в области промежуточных концентраций F и ОН она становится асимметричной и значительно уширяется (рис. 2). Причиной такого поведения полос поглощения валентных ОН...F- и ОН...О-колебаний является неоднородность позиций одновалентных анионов в решетке, обусловленная образованием гидроксильными водородных связей различной длины. Сложную картину в области ОН-валентных колебаний наблюдал Клей, исследуя спектры монокристаллов природных апатитов из различных месторождений (Клей, 1974). О существовании двух неэквивалентных ОН...F-взаимодействий следует из спектров ЯМР природного гидроксилapatита, содержащего небольшое количество фтора (Young e. a., 1969).

Наиболее чувствительны к изменению взаимодействия с ионами ближайшего окружения межмолекулярные колебания. В области  $630\text{--}750 \text{ см}^{-1}$  наблюдается несколько слабых полос поглощения, связанных с либрационными колебаниями ионов ОН и отсутствующих в чисто фтористых апатитах (рис. 3). В образцах с незначительным замещением F на ОН появляется слабая полоса  $746 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой возрастает по мере уменьшения содержания фтора, проходит через максимум при средних его концентрациях и затем падает до нуля, постепенно заменяясь полосой в области  $720 \text{ см}^{-1}$ . При снижении концентрации фтора до  $\sim 2,5\%$  появляется и постепенно усиливается полоса в области  $675 \text{ см}^{-1}$ , а при содержании его около  $2\%$  и ниже — полоса  $648 \text{ см}^{-1}$ . Максимумы всех полос слегка сдвигаются в низкочастотную сторону по мере увеличения замещения F на ОН. Наконец, в гидроксилapatите остается лишь полоса  $635 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная либрационными колебаниями гидроксильных ионов, связанных слабыми водородными связями с кислородами ближайших фосфатных групп.

Такое поведение полос ОН-либрационных колебаний, определяемое лишь содержанием фтора в образце и наблюдаемое в апатитах из раз-

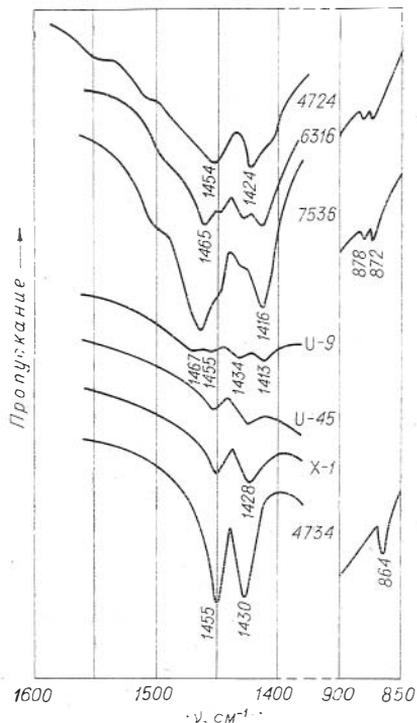


Рис. 1. ИК-спектры поглощения  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов в зависимости от содержания фтора.

ных месторождений, свидетельствует наряду со спектрами в области валентных ОН-колебаний о существовании определенного порядка в распределении одновалентных анионов на осях  $b_3$  при их совместном вхождении в решетку.

Стоит особо остановиться на отнесении полос в области  $670-750 \text{ см}^{-1}$ . Полосы эти наблюдались многими исследователями, и существуют разные точки зрения по поводу их происхождения. Так, Фолер, исследуя спектры синтетических апатитов с контролируемым F, ОН-составом, отнес наблюдаемые им полосы  $670, 715$  и  $735 \text{ см}^{-1}$  к либрационным колебаниям ОН-ионов на основании корреляции их интенсивности с содержанием фтора и чувствительности к дейтерообмену (Fowler, 1974). Другие авторы (Кисловский и др., 1977) поглощение в области  $720-750 \text{ см}^{-1}$  отнесли к симметричным колебаниям мостиковых связей  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  конденсированных тетраэдров, на основании частотного совпадения с соответствующими полосами в пирофосфатах. Часто наблюдаемое здесь слабое поглощение относят к комбинациям.

Как правило, рассматриваемые полосы наиболее интенсивны в ИК-спектрах без- и малокарбонатных, хорошо окристаллизованных апатитов, в том числе и в монокристаллических образцах, и наблюдаются при обычной съемке. Полос в этой области в спектрах комбинационного рассеяния не было обнаружено при исследовании полного колебательного спектра фторapatитов с небольшим содержанием ОН-ионов (Архипенко и др., 1975) хотя в случае их принадлежности к симметричным мостиковым связям  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  они должны быть более интенсивны в КР-, чем в ИК-спектрах. Наблюдаются они лишь в образцах, содержащих одновременно F и ОН на шестерных осях, тогда как спектр пирофосфатного иона регистрируется при  $715 \text{ см}^{-1}$  и в нестехиометрических гидроксилapatитах при нагревании их выше  $400^\circ \text{C}$  (Сant e. a., 1971). Наконец, интенсивность и ширина этих полос в точности дублируют аналогичные характери-

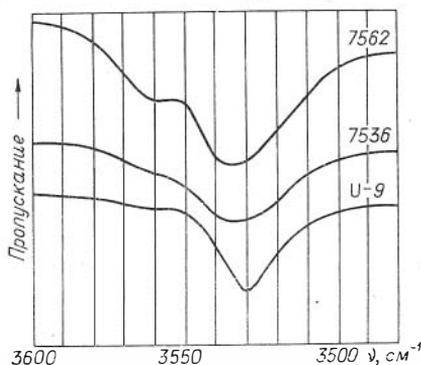


Рис. 2. Форма полос поглощения ОН-валентных колебаний в образцах с различным содержанием фтора.

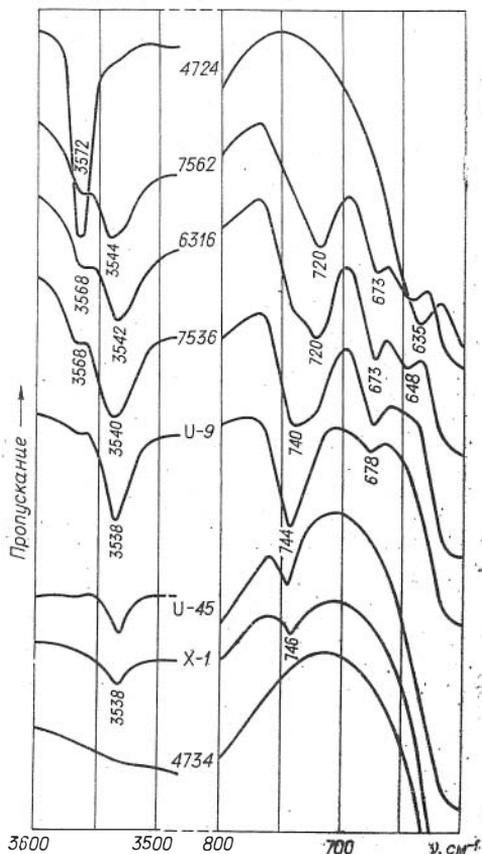


Рис. 3. Поглощение в области ОН-валентных и либрационных колебаний в зависимости от степени замещения фтора на гидроксильные группы.

ки полос ОН-валентных колебаний. Все сказанное вместе с приведенными выше результатами позволяет однозначно отнести перечисленные полосы к либрационным колебаниям ОН-групп. Чувствительность к взаимодействию с окружающими ионами и отсутствие мешающего поглощения адсорбированной воды делает полосы в области 630—750  $\text{см}^{-1}$  иногда более удобными для исследования тонкой структуры апатитов по сравнению с полосами ОН-валентных колебаний.

Сравнивая спектры ОН- и  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов в исследованных низкокарбонатных апатитах с меняющимся в широких пределах содержанием фтора, можно видеть, что они взаимосвязаны: тип позиции карбонат-ионов определяется не их концентрацией, а взаимным содержанием F и ОН в образцах. Связь существует и при повышенных содержаниях карбонат-ионов: полосы, относящиеся к колебаниям гидроксильных групп, включая и область 630—750  $\text{см}^{-1}$ , постепенно исчезают из спектра с возрастанием концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов. Это обстоятельство, а также причины неэквивалентности ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{PO}_4^{3-}$ -позициях являются предметом уже многолетней дискуссии многих исследователей апатитов. Наряду с другими причинами, которые здесь не рассматриваются, следует, вероятно, принимая во внимание взаимосвязь спектров  $\text{CO}_3^{2-}$  и ОН-ионов, учитывать и возможность взаимодействия между ними. Слабые водородные связи, существующие между ОН-ионами и кислородами соседних  $\text{PO}_4^{3-}$ -групп, могут сохраняться и при замещении последних карбонат-ионами, тем более что замещение типа  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$  приводит к уменьшению размеров элементарной ячейки и, следовательно, к сокращению межмолекулярных расстояний и возрастанию вероятности взаимодействия ионов между собой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Архипенко Д. К., Столповская В. Н., Орехов Б. А. Колебательный спектр кристаллов группы апатита.— В кн.: Физика апатита. Новоосибирск, «Наука», 1975, с. 89—100.
- Кисловский Л. Д., Кнубовец Р. Г., Черенкова Г. И. Признаки конденсации тетраэдров в структуре апатита.— «Докл. АН СССР», 1977, т. 232, № 3, с. 581—583.
- Cant N. W., Bett J. A. S., Wilson G. R., Hall W. K. Vibrational spectrum of hydroxyl groups in hydroxyapatites.— “Spectrochim. Acta”, 1971, v. 27A, N 3, p. 425—439.
- Fowler B. O. Infrared studies of apatites. 1. Vibrational assignment for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites, utilizing isotopic substitution.— “Inorganic Chemistry”, 1974, v. 13, N 1, p. 194—207.
- Klee W. E. ОН-Ионы в natürlichen Fluorapatiten.— “N. Jb. Miner. Mh.”, 1974, H. 3/4, s. 127—143.
- Young R. A., Lugt W., Elliott J. C. Mechanism for fluorine inhibition of diffusion in hydroxyapatite.— “Nature” (London), 1969, v. 223, p. 729—730.

*Ю. П. Балло, Н. А. Кондакса, И. Г. Султанова*

#### ИК-СПЕКТРЫ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Для исследования состава фосфоритов ряда месторождений наряду с другими методами нами применялся метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения записывали на инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области 400—3800  $\text{см}^{-1}$ . Образцы готовили таблетированием с бромистым калием.

Химический состав фосфоритов различных месторождений

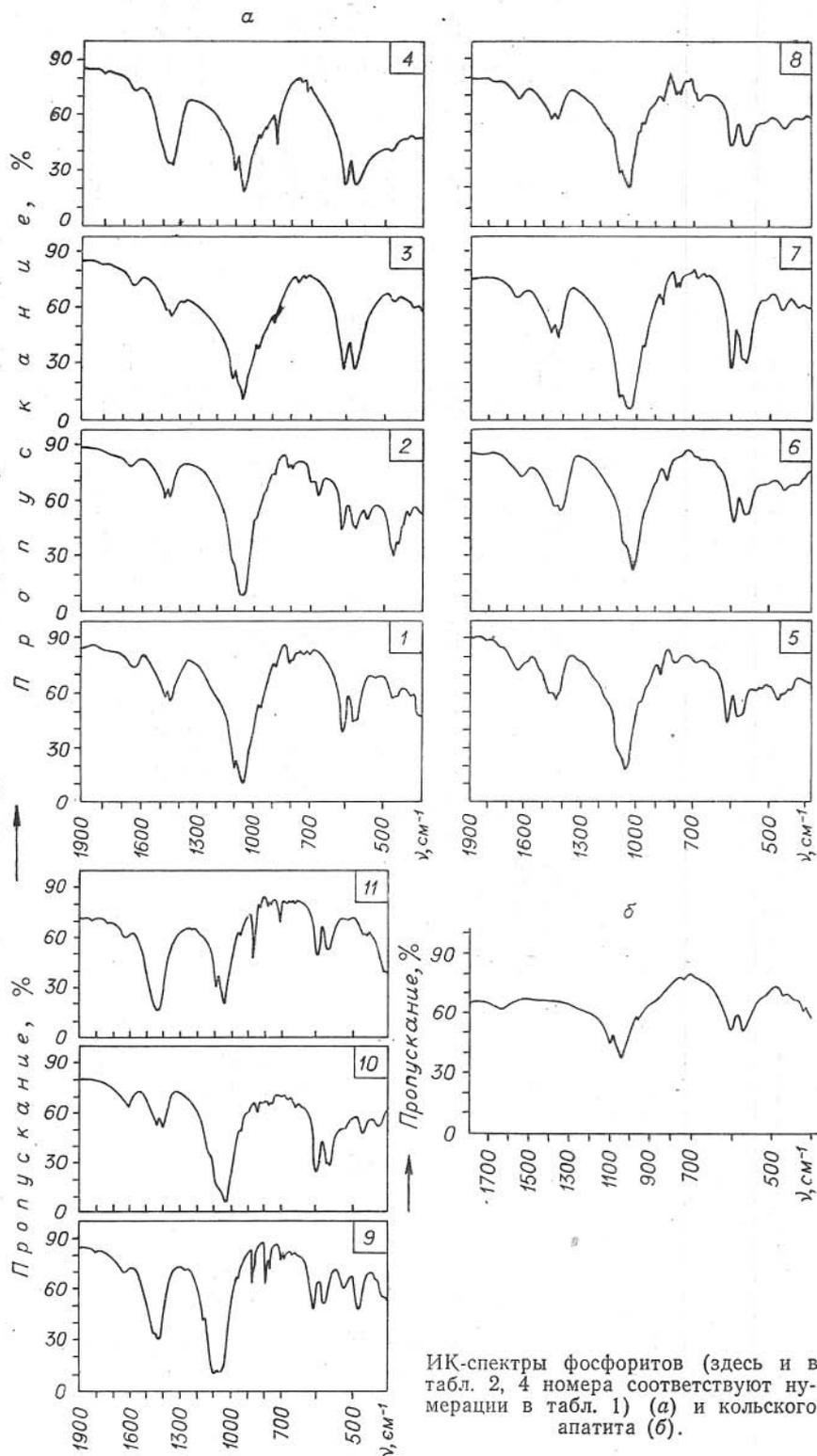
| № п/п | Месторождение  | Содержание, масс. %           |                  |       |      |                                |                                |                 |                  |                              |     |
|-------|----------------|-------------------------------|------------------|-------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|------------------------------|-----|
|       |                | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> | S <sub>общ</sub> | $\frac{\Sigma Na_2O}{+K_2O}$ | F   |
| 1     | Каратау        | 29,19                         | 13,62            | 44,51 | 0,65 | 1,22                           | 0,36                           | 2,57            | 0,38             | 1,0                          | 2,0 |
| 2     | Телекское      | 18,9                          | 25,6             | 29,0  | 5,96 | 3,7                            | 5,82                           | 3,6             | 0,02             | —                            | 1,4 |
| 3     | Ошурковское    | 34,3                          | 1,6              | 51,7  | 0,24 | 0,72                           | 0,5                            | 2,7             | 0,25             | 0,48                         | 1,9 |
| 4     | Белкинское     | 27,5                          | 1,6              | 48,2  | 5,1  | 1,9                            | 0,6                            | 4,6             | 0,2              | 0,35                         | 2,8 |
| 5     | Актюбинское    | 17,3                          | 37,5             | 29,5  | 1,0  | 2,0                            | 2,2                            | 3,4             | 0,07             | —                            | 2,1 |
| 6     | Вятско-Камское | 23,7                          | 11,5             | 40,0  | 1,5  | 4,6                            | 2,3                            | 5,9             | 1,4              | 1,80                         | 2,4 |
| 7     | Маарду         | 25,0                          | 23,2             | 37,0  | 0,6  | 2,0                            | 0,5                            | 3,2             | 2,5              | 1,86                         | 1,6 |
| 8     | Тоолсе         | 22,8                          | 31,5             | 33,5  | 1,2  | 2,0                            | 0,1                            | 3,6             | 1,01             | 0,55                         | 1,8 |
| 9     | Эль-Мохамид    | 20,6                          | 20,3             | 37,7  | 0,9  | 2,8                            | 1,7                            | 8,3             | —                | 0,4                          | 1,5 |
| 10    | Абу-Тартур     | 23,4                          | 5,2              | 41,0  | 1,7  | 4,1                            | 1,2                            | 4,8             | 3,4              | —                            | 2,2 |
| 11    | Хубсугульское  | 18,2                          | 12,0             | 40,0  | 7,2  | 0,81                           | 0,8                            | 8,4             | 0,1              | 0,5                          | 1,3 |

Состав исследованных фосфоритов приведен в табл. 1. ИК-спектры представлены на рисунке, а частоты максимумов полос поглощения в табл. 2. Отнесение частот фосфатной, карбонатной и силикатной групп, как наиболее общих для приведенных ИК-спектров фосфоритов, дано в табл. 3 (Bhatnagar, 1968; Bonel, 1972).

Рассматривая ИК-спектры фосфоритов в сравнении со спектром апатита (см. рисунок), можно разделить их на две основные группы. К более многочисленной относится группа ИК-спектров, имеющих существенные отличия от спектра кольского фторапатита в области деформационных колебаний  $\nu_4$  аниона  $PO_4^{3-}$  и определенную характерность для валентных колебаний  $\nu_3$   $PO_4^{3-}$ . Помимо указанных отличий, как видно, основной особенностью этих спектров является наличие полос с частотами, характерными для колебаний  $\nu_3 CO_3^{2-}$ -иона, структурно-связанного с апатитом (Bonel, 1972). Наблюдающиеся в этой группе спектров различия, по-видимому, объясняются разной степенью связанности карбонат-иона в структуре фторапатита. Что касается принадлежности их к фторкарбонатапатиту типа франколита, то наиболее близок к нему ИК-спектр каратауского фосфорита (Балло и др., 1974). В то же время среди ИК-спектров, представленных карбонатсодержащими апатитами, наибольшее отличие от остальных в области колебаний фосфат- и карбонат-ионов имеют актюбинский и вятско-камский фосфориты, спектры которых почти идентичны. Очевидно, это объясняется иным характером связи карбонат-иона в апатитах такого вида и различием в симметрии фосфатной группы. С учетом данных минералогического анализа фосфатное вещество этих двух месторождений представлено минералом курситом.

Некоторые из полученных спектров в области колебаний фосфат-иона достаточно близки к спектру кольского апатита, к ним относятся ИК-спектры ошурковского, белкинского и менее идентичного хубсугульского фосфоритов.

Фазовый состав фосфатной и других основных минеральных составляющих исследованных фосфоритов по данным ИК-спектров приведен в табл. 4. Хотя полосы поглощения некоторых из присутствующих фаз иногда перекрываются, как, например, в случае структурно-связанного с апатитом  $CO_3^{2-}$ -ионов и примесных карбонатов (область 1400—



ИК-спектры фосфоритов (здесь и в табл. 2, 4 номера соответствуют нумерации в табл. 1) (а) и кольского апатита (б).

Т а б л и ц а 2

Частоты максимумов полос поглощения ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах фосфоритов исследованных месторождений

| 1          | 2          | 3       | 4       | 5                        | 6          | 7          | 8          | 9          | 10         | 11         |
|------------|------------|---------|---------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|            | 435 *      |         |         |                          |            | 430        |            |            | 430 **     |            |
|            | 457 *      |         |         |                          |            |            |            |            |            |            |
| 475        | 470        | 475     | 475     | 470                      | 475        | 475        | 470        | 472        | 475        | 460        |
| 520        |            |         |         | 510 о. сл.<br>540 о. сл. |            | 520 пл.    | 520 пл.    | 517        | 525 **     | 520        |
|            | 540 *      |         |         |                          |            |            |            |            |            |            |
| 570        | 570        |         |         | 570                      | 570        | 570        | 570        | 570        | 570        | 572        |
| 577        | 580 пл.    | 580     | 580     | 580                      | 580        | 580 пл.    | 580 пл.    | 580        | 580 пл.    | 578 пл.    |
| 605        | 607        | 605     | 605     | 605                      | 605        | 605        | 605        | 605        | 605        | 605        |
| 650 пл.    |            |         |         | 655 о. сл.               | 655 пл.    |            |            |            | 655 пл.    |            |
| 670 о. сл. | 670        | 670 пл. |         |                          |            | 670 о. сл. |            | 670 о. сл. | 670 ***    | 670 о. сл. |
| 695        | 695        |         |         | 695                      |            | 695        | 695        | 695        | 695 о. сл. | 695 о. сл. |
| 715 о. сл. |            | 715     | 713     |                          | 715 о. сл. |            |            | 714        | 713 о. сл. | 715 пл.    |
|            | 730 о. сл. |         |         |                          |            | 730 о. сл. | 730 о. сл. |            | 730 о. сл. | 730        |
|            | 750 о. сл. | 750     | 747     |                          |            |            |            |            |            |            |
| 780        | 780        |         |         | 780                      | 780 о. сл. | 780        | 780        | 780        | 780        | 780 о. сл. |
| 800        | 800        |         |         | 800                      | 800 о. сл. | 800        | 800        | 800        | 800        | 800 о. сл. |
| 865        | 865        |         | 860 пл. | 865                      | 865        | 865        | 865        | 865 пл.    | 865        | 865 о. сл. |
| 875        | 880        | 880     | 878     |                          |            | 880 пл.    | 880 пл.    | 875        | 880 пл.    | 880        |
|            | 920*       |         |         |                          |            |            |            |            | 920 ** пл. |            |

|          |               |          |          |          |          |          |          |          |          |      |             |             |             |           |
|----------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| 965      | 965           | 967      | 970 пл.  | 965 пл.  | 965      | 968      | 968      | 968      | 965      | 968  | 965         | 965         | 965         | 965       |
| 1050     | 1045          | 1048     | 1050     | 1045     | 1040     | 1040 пл. | 1040 пл. | 1040 пл. | 1040     | 1060 | 1045        | 1045        | 1045        | 1042      |
|          | 1080 пл.      | 1080 пл. |          |          |          | 1080 пл. | 1080 пл. | 1080 пл. |          |      |             |             |             | 1075 пл., |
| 1095     | 1095          | 1098     | 1100 пл. | 1095 пл. | 1093     | 1095     | 1095     | 1095     | 1093     | 1095 | 1095        | 1095        | 1095        | 1092      |
|          |               | 1145 пл. |          |          |          |          |          |          |          |      |             |             |             |           |
| 1170 пл. | 1170 пл.      |          | 1170 пл. | 1170 | 1150 ** пл. | 1150 ** пл. | 1150 ** пл. | 1180 пл.  |
| 1435     | 1425          | 1435     | 1430     | 1425     | 1428     | 1425     | 1425     | 1425     | 1428     | 1430 | 1425        | 1425        | 1425        |           |
|          | 1455          | 1455     | 1465     | 1460     | 1460     | 1460     | 1460     | 1460     | 1460     | 1458 | 1455        | 1455        | 1455        | 1440 пл.  |
| 1460     | 1630          | 1630     | 1630     | 1630     | 1640     | 1630     | 1640     | 1640     | 1640     | 1630 | 1620        | 1620        | 1620        | 1450      |
| 1630     | 3450          | 3450     | 3450     | 3450     | 3450     | 3450     | 3450     | 3450     | 3450     | 3450 | 3410 ***    | 3410 ***    | 3410 ***    | 1630      |
| 3450     |               |          |          |          |          |          |          |          |          |      | 3550 ***    | 3550 ***    | 3550 ***    | 3450      |
|          | 3630 * сл.    |          |          |          |          |          |          |          |          |      |             |             |             |           |
|          | 3660 * о. сл. | 3645     |          |          |          |          |          |          |          |      |             |             |             |           |
|          | 3680 * сл.    | 3695     |          |          |          |          |          |          |          |      |             |             |             |           |
|          | 3700 * сл.    |          |          |          |          |          |          |          |          |      |             |             |             |           |

Примечание. пл. — плечо; о. сл. — очень слабая; п. п. — полосы поглощения. Цифры с одной звездочкой — п. п. слюдяных (парагонит), двумя — п. п. глинистых (монтмориллонит) и тремя — п. п. гипса.

Таблица 3

Отнесение частот фосфатной, карбонатной и силикатной групп в ИК-спектрах поглощения фосфоритов

| [PO <sub>4</sub> ]        |                                | [CO <sub>3</sub> ]        |                  | [SiO <sub>4</sub> ]       |                  |      |
|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|------------------|------|
| Частота, см <sup>-1</sup> | Отнесение                      | Частота, см <sup>-1</sup> | Отнесение        | Частота, см <sup>-1</sup> | Отнесение        |      |
| 1095                      | } ν <sub>3</sub>               | 1460 (1455)               | } **             | 1170                      | } ν <sub>3</sub> |      |
| 1080*                     |                                | 1430 (1425)               |                  | } ν <sub>3</sub>          |                  | 1085 |
| 1045                      |                                |                           |                  |                           |                  |      |
| 965                       | } ν <sub>1</sub>               | 880 (875)                 | } ν <sub>2</sub> | 800                       | } ν <sub>1</sub> |      |
|                           |                                | 865 **                    |                  |                           |                  | 780  |
| 580                       | } ν <sub>1</sub>               | 715                       | } ***            | 695                       | } ν <sub>4</sub> |      |
| 570*                      |                                | 730                       |                  | } ν <sub>4</sub>          |                  |      |
| 605                       |                                | 750                       |                  |                           |                  |      |
| 475                       | ν <sub>3</sub> -ν <sub>4</sub> |                           |                  | 520                       | } ν <sub>2</sub> |      |
|                           |                                |                           |                  | 470                       |                  |      |

\* Плечо при 1080 см<sup>-1</sup> относится к фторапатиту; п. п. 570 см<sup>-1</sup> — к карбонатсодержащим апатитам. \*\* Дублет 1460, 1430 см<sup>-1</sup> и п. п. 865 см<sup>-1</sup> относятся к карбонат-иону, структурно-связанному с апатитом (максимум поглощения кальцита — 1435 см<sup>-1</sup>, доломита и магнезита — 1450 см<sup>-1</sup>). \*\*\* Избирательные п. п. карбонатов: 715(713) см<sup>-1</sup> — для кальцита; 730 см<sup>-1</sup> — для доломита; 750 см<sup>-1</sup> — для магнезита.

Таблица 4

Фазовый состав фосфоритов по данным ИК-спектров поглощения

| № п/п | Основные фазы                                | Фазы-примеси  |
|-------|--|---|
| 1     | Фторкарбонатапатит (франколит)               | Кварц, карбонаты (возможно кальцит, доломит)                  |
| 2     | Фторкарбонатапатит, слюдистые                | Кварц, доломит  |
| 3     | Фторапатит                                   | Карбонаты: магнезита больше, чем кальцита                     |
| 4     | Фторапатит, карбонаты (кальцита > магнезита) | Гидроокиси: Mg(OH) <sub>2</sub> > Ca(OH) <sub>2</sub>         |
| 5     | Фторкарбонатапатит (курсит)                  | Кварц   |
| 6     | »  | Кальцит, кремнезем  |
| 7     | Фторкарбонатапатит (франколит)               | Кварц, доломит  |
| 8     | Фторкарбонатапатит                           | »   |
| 9     | Фторкарбонатапатит (франколит)               | Халцедон, кальцит   |
| 10    | То же  | Гипс, глинистые, кварц, карбонаты (возможно кальцит, доломит) |
| 11    | Фторапатит, доломит                          | Кварц, кальцит (возможно)                                     |

1500 см<sup>-1</sup>) и ряда других компонентов, количественное соотношение имеющихся в фосфоритах минералов достаточно наглядно иллюстрируется на приведенных ИК-спектрах. Приведенные результаты позволяют получить дополнительные данные по сравнительной характеристике фосфатного сырья различных месторождений.

## ЛИТЕРАТУРА

- Балло Ю. П., Гельфанд Т. М., Султанова И. Г. ИК-спектры фосфоритов некоторых пластовых месторождений. — «Фосфорная промышленность», 1974, вып. 2 (12), с. 96—99.  
 Bhatnagar V. M. Infrared Spectra of Mineral Apatites. — "Technology India", 1968, v. 5, N 3, p. 189—191.  
 Bonel G. Contribution a l'etude de la carbonatation des apatites. — "Ann. Chim.", 1972, v. 7, N 3, p. 127—144.

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ИЗУЧЕНИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Второе десятилетие не ослабевает интерес физиков к апатиту —  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ , который оказался благодатным объектом для исследования. В настоящее время вряд ли кто будет отрицать, что изучение апатита, равно как и других минералов, на атомном уровне целесообразно, важно для понимания и объяснения его свойств, процессов образования, целенаправленного синтеза и практического использования. Свойства апатита в большой степени определяются изоморфными замещениями, разнообразными дефектами, в изучении которых особая роль принадлежит методу электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Это единственный спектроскопический метод, который дает однозначную информацию о форме вхождения ионов-примесей, о локализации их, а также и дефектах в структуре. Спектры ЭПР несут сведения об электронном строении апатита, о тонких деталях атомной структуры, многообразии которых обусловлено тем, что апатит весьма разнообразен по генезису.

Метод ЭПР основан на известном эффекте Зеемана, заключающемся в том, что при введении парамагнитной частицы со спиновым квантовым числом  $S$  в постоянное магнитное поле ее основной энергетический уровень расщепится на  $2S+1$  подуровней, отделенных друг от друга интервалами энергии, равными  $\Delta E = g\beta H$ , где  $H$  — напряженность магнитного поля,  $\beta$  — магнетон Бора,  $g$  — фактор спектроскопического расщепления. При подаче на образец, помещенный в постоянное магнитное поле  $H$ , высокочастотного поля с перпендикулярной к  $H$  ориентацией магнитного вектора на частоте  $\nu = \Delta E/h = g\beta H/h$  с равной вероятностью индуцируются переходы между двумя соседними подуровнями. При этом происходит поглощение высокочастотной энергии, которое фиксируется как спектр ЭПР. Методом ЭПР можно исследовать частицы с нечетным числом электронов, суммарный спиновый магнитный момент которых не равен нулю ( $S \neq 0$ ), т. е. частицы обладают магнитными свойствами. К таким частицам относятся ионы переходных элементов с частично заполненными внутренними оболочками, атомы, свободные радикалы, молекулярные ионы, электроны или положительные заряды, захваченные средой.

Нами опубликованы некоторые результаты изучения природного апатита методом ЭПР (Гилинская, Щербакова, 1975), основная цель которых состояла в изучении механизма изоморфных замещений в катионной и анионных частях и которые можно резюмировать следующим образом.

1. Изучено замещение катиона  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Mn}^{2+}$ , самой распространенной примеси в природных апатитах. Идентифицированы спектры  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}\text{II}$  (в дополнение к ранее описанным спектрам  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}\text{I}$ ), показано, что в зависимости от качества одновалентной анионной части ( $\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ ) наблюдаются три спектра  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}\text{II}$ , а именно, в координационных комплексах  $\text{CaO}_6\text{F}$ ,  $\text{CaO}_6\text{OH}$ ,  $\text{CaO}_6\text{Cl}$ . Изучены закономерности распределения примеси  $\text{Mn}$  по координационным положениям  $\text{Ca I}$  и  $\text{Ca II}$ . Показано, что только во фторапатитах со стехиометрическим составом имеет место преимущественное замещение  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca I}$ , позиции с симметрией  $C_3$ . Замещения в катионной и анионных частях структуры приводят к нарушению однородности электрического кристаллического поля в положении  $\text{Ca I}$ , что сопровождается увеличением замещения  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca II}$  (симметрия положения  $\text{Ca II} - C_{Th}$ ), т. е. замещения в катионной и анионных частях в апатите

определяют распределение изовалентного иона-примеси  $Mn^{2+}$  по координационным положениям Ca I и Ca II. С другой стороны, они обуславливают образование в структуре парамагнитных центров — ионных радикалов.

2. Отождествлены ионные радикалы в анионных частях структуры:  $CO_3^-$ ,  $CO_3^{3-}$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $F^-—O^-—F^-$ ,  $F^-—O^-—Cl^-$ ,  $OH^-—O^-$ ,  $O_2^-—F^-$ , откуда видно, что наряду с центрами, представляющими результат изоморфного замещения, наблюдаются радикалы, классифицированные как структурное нарушение — потеря кислорода анионом  $PO_4^{3-}$ .

Таким образом, методом ЭПР получено представление о структурной картине в матрице природного апатита. По спектрам ЭПР можно регистрировать качество и количество изоморфных примесей, определять тип апатита. Изучение апатитов различных генетических групп показало, что спектры ЭПР зависят от условий образования и могут быть использованы как типоморфные (Щербакова и др., 1970). Именно последнее обстоятельство определяет практическую ценность метода ЭПР, который благодаря своей чувствительности и информативности становится незаменимым, когда общепризнанные методы исследования минералов оказываются бессильными.

Дальнейшие наши усилия, направленные на идентификацию новых парамагнитных центров, выяснение их природы, закономерностей появления в структуре, преследовали цель повысить степень практической значимости спектров ЭПР для минералогических исследований. Некоторые результаты этих исследований приведены в настоящем сообщении. Прежде всего, остановимся на результатах изучения парамагнитных центров на оси  $b_3$ , местоположении галогенов.

Одновалентная анионная часть природных апатитов в большинстве своем представлена смесью ионов-галогенов F, Cl и OH. Кроме того, как показали предыдущие исследования (Гилянская, Щербакова, 1975), на оси  $b_3$  в апатитах всех генетических групп присутствует кислород, форма  $O^-$  которого является парамагнитной ( $S=1/2$ ) и который выполняет роль зонда комплексообразований.

Наиболее часто регистрируются комплексы  $F^-—O^-—F^-$ , которые образуются при вхождении кислорода в позиции фтора. Замещение последнего ионами хлора и гидроксила сопровождается регистрацией спектров ЭПР комплексов  $F^-—O^-—Cl^-$ ,  $OH^-—O^-$ . Было замечено, что в хлорсодержащих фторапатитах помимо ранее изученных спектров

Таблица 1

Химический состав (вес. %) и параметры решетки апатитов

| № п/п | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO     | SiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | MnO   | SrO   | F    | Cl   | a <sup>o</sup> Å | c <sup>o</sup> Å |
|-------|-------------------------------|---------|------------------|-----------------|-------|-------|------|------|------------------|------------------|
| 1     | 40,97                         | 56,15   | 0,405            | 1,037           | 0,009 | 0,137 | 2,56 | 0,12 | 9,379            | 6,892            |
| 2     | 39,95                         | 55,49   | 0,152            | 0,339           | 0,001 | 0,167 | 2,29 | 0,26 | 9,386            | 6,883            |
| 3     | 40,54                         | 55,39   | 0,177            | 0,241           | 0,021 | 0,042 | 3,22 | 0,40 | 9,389            | 6,876            |
| 4     | 40,40                         | 54,80   | 0,272            | 0,403           | 0,002 | 0,028 | 2,78 | 0,56 | 9,394            | 6,876            |
| 5     | 40,53                         | 54,67   | 0,867            | 0,668           | —     | 0,106 | 2,50 | 0,89 | 9,425            | 6,912            |
| 6     | 40,09                         | 54,63   | 0,889            | 0,506           | —     | 0,116 | 1,02 | 1,02 | 9,432            | 6,862            |
| 7     | 38,78                         | 53,77   | 1,080            | 0,689           | 0,007 | 0,130 | 2,64 | 1,15 | 9,435            | 6,886            |
| 8     | 40,24                         | 53,58   | 0,289            | 0,207           | 0,002 | 0,043 | 1,70 | 1,25 | 9,438            | 6,860            |
| 9     | 39,60                         | 53,16   | 0,384            | 0,235           | 0,117 | 0,056 | 1,64 | 1,46 | 9,455            | 6,898            |
| 10    | 40,26                         | 53,80   | 0,434            | 0,603           | 0,003 | 0,041 | 1,47 | 1,67 | 9,449            | 6,882            |
| 11    | He опр.                       | He опр. | 0,520            | 0,330           | 0,170 | 0,080 | 2,31 | 1,78 | 9,440            | 6,880            |
| 12    | 40,09                         | 54,48   | 0,096            | 0,055           | 0,076 | 0,210 | 0,46 | 2,18 | 9,478            | 6,862            |
| 13    | He опр.                       | He опр. | 0,340            | 0,280           | 0,130 | 0,120 | 0,22 | 5,50 | 9,543            | 6,854            |
| 14    | 40,91                         | 54,34   | 0,140            | 0,120           | —     | 0,180 | 0,29 | 6,80 | 9,620            | 6,780            |

П р и м е ч а н и е. Рентгеноспектральный анализ химического состава выполнен Л. Н. Поспеловой на микроанализаторе MS-46. Рентгенографическое исследование проведено Л. М. Криволюцкой. Точность определения параметров: a — ±0,006; c — ±0,009. Сингония обр. 1—13 — гексагональная, обр. 14 — моноклиная,  $\epsilon=2a$ .

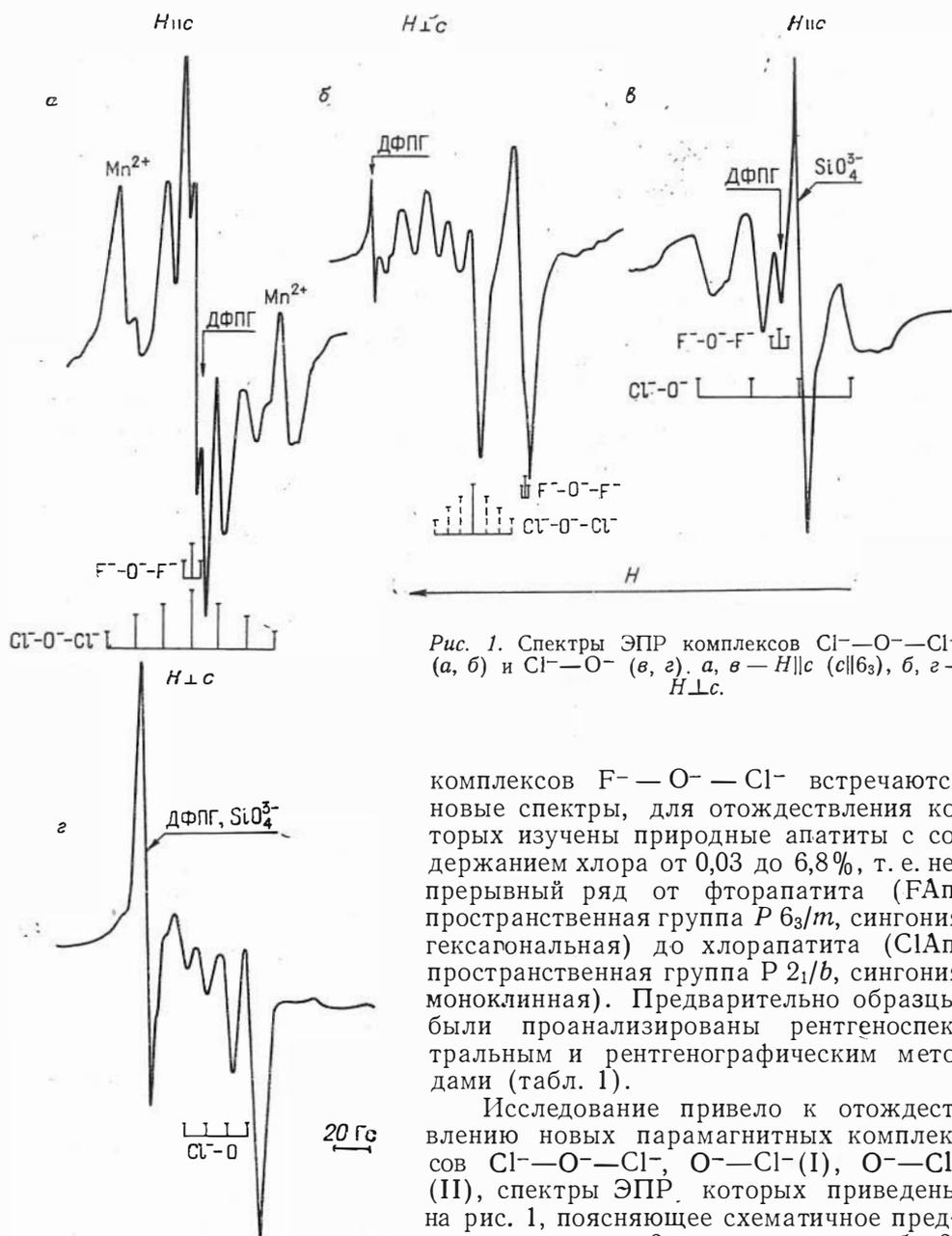


Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов  $\text{Cl}^- - \text{O}^- - \text{Cl}^-$  (а, б) и  $\text{Cl}^- - \text{O}^-$  (в, г). а, в —  $H \parallel c$  ( $c \parallel b_3$ ), б, г —  $H \perp c$ .

комплексов  $\text{F}^- - \text{O}^- - \text{Cl}^-$  встречаются новые спектры, для отождествления которых изучены природные апатиты с содержанием хлора от 0,03 до 6,8%, т. е. непрерывный ряд от фторапатита (ФАп, пространственная группа  $P 6_3/m$ , сингония гексагональная) до хлорапатита (СЛАп, пространственная группа  $P 2_1/b$ , сингония моноклинная). Предварительно образцы были проанализированы рентгеноспектральным и рентгенографическим методами (табл. 1).

Исследование привело к отождествлению новых парамагнитных комплексов  $\text{Cl}^- - \text{O}^- - \text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^- - \text{Cl}^-$  (I),  $\text{O}^- - \text{Cl}^-$  (II), спектры ЭПР которых приведены на рис. 1, поясняющее схематичное представление на рис. 2, а параметры в табл. 2.

Наблюдение новых типов центров значительно дополнило набор комплексов парамагнитного кислорода на оси  $b_3$  структуры апатита, который с нашей точки зрения является уникальным и весьма информативным. Налицо изменение параметров спектров ЭПР парамагнитного кислорода при изменении качества ближайших лигандов. Из сопоставления параметров сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с ядрами  $\text{F}^{19}$  и  $\text{Cl}^{35}$  следует:

1. Ионы кислорода  $\text{O}^-$  в комплексах  $\text{F}^- - \text{O}^- - \text{Cl}^-$  находятся в позиции хлора, т. е. на  $z=0,1/2$ .

2. При вхождении различных ионов-галогенов, в частности F и Cl, на ось  $b_3$  имеет место взаимодействие ионов, что приводит к сдвигу их из структурных позиций, изменению расстояний между атомами. Так,

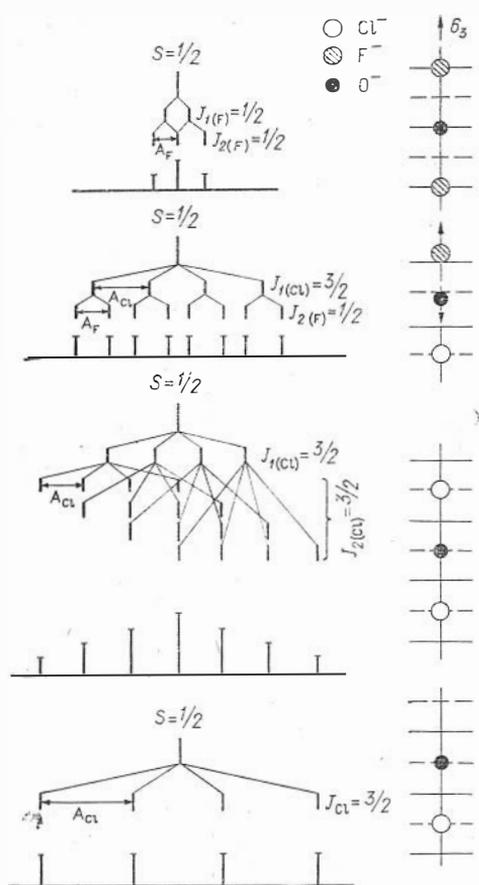


Рис. 2. Диаграмма спектров ЭПР парамагнитных комплексов кислорода в апатите и их модели. В моделях центров сплошные линии расположены на  $z=1/4, 3/4$ , штриховые — на  $z=0,1/2$ .

вили, что центры  $F^-—O^-—Cl^-$  регистрируются в апатитах с содержанием хлора от 0,03 (нижний предел чувствительности ЭПР к присутствию хлора) до 0,7%. Начиная с 0,4% спектр  $F^-—O^-—Cl^-$  искажается за счет появления комплексов  $Cl^-—O^-—Cl^-$ , спектр которых становится отчетливым с  $Cl=0,7\%$  и регистрируется до 2,0%. При содержании  $Cl=0,7\%$  появляются и комплексы  $Cl^-—O^-$  (I), они становятся отчетливыми при  $Cl=2,0\%$  и господствуют до моноклинной фазы, т. е. в хлор-apatитах наблюдается картина, обратная фторапатиту, где наиболее распространены центры  $F^-—O^-—F^-$ .

Таким образом, детальное ЭПР-исследование изоморфных замещений на оси  $b_3$  структуры апатита привело к идентификации интересного набора комплексов парамагнитного кислорода. Полученные результаты кроме научной имеют геохимическую значимость, поскольку хлор можно назвать типоморфным элементом в апатитах. Он присутствует, как правило, в значительных количествах в апатитах из основных пород, в метасоматически преобразованных апатитах, где ему сопутствует другой типоморфный элемент — сера.

Кислород в форме  $O^-$  в вышеуказанных комплексах практически выполняет роль зонда изоморфных замещений ионов-галогенов, что позволяет по спектрам ЭПР однозначно определять тип апатита, судить о количественном соотношении одновалентных анионов.

сопоставляя параметры СТВ для  $F^-—O^-—F^-$ ,  $F^-—O^-—Cl^-$ ,  $Cl^-—O^-—Cl^-$ , видим, что увеличение  $A_F$  и  $A_{Cl}$  для центра  $F^-—O^-—Cl^-$  можно объяснить уменьшением расстояний  $O^-—F^-$  (по сравнению с таковыми для  $F^-—O^-—F^-$ ) и  $O^-—Cl^-$  (по сравнению с  $Cl^-—O^-—Cl^-$ ) в результате взаимодействия ионов. Вероятнее всего предположить сдвиг ионов  $F^-$  и  $O^-$  в результате отталкивания (см. рис. 2).

Наблюдение центров  $Cl^-—O^-—Cl^-$  и  $Cl^-—O^-$  с теоретически предсказываемым соотношением параметров СТВ подтверждает правильность отождествления.

При переходе от гексагональной фазы (см. табл. 1, обр. 1—13) к моноклинной (14) величины  $g_{||}$  и  $g_{\perp}$  меняются незначительно, в то время как параметры СТВ более чувствительны к структурным изменениям. Обращает на себя внимание тот факт, что довольно большое количество ионов хлора (обр. 13) не приводит к стабилизации моноклинной фазы. Заметим, что изменение параметров центра  $Cl^-—O^-$  (II) в моноклинном апатите можно объяснить изменением параметров решетки. Изучая закономерности появления  $Cl^-$ -содержащих кислородных комплексов, мы устано-

Параметры спектров ЭПР комплексов кислорода в апатите

| Модель центра   | $g_{\parallel} \pm 0,0005$ | $g_{\perp} \pm 0,0005$ | $A_{\parallel} \text{ Гс}$ | $A_{\perp} \text{ Гс}$ | Атом с $J \neq 0$     | Вес. % Cl     | Апатит                |
|-----------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| $F^-—O^-—F^-$   | 2,0016                     | 2,0518                 | 7,5                        | 0,5                    | $F^{19}$              | —             | FAп                   |
| $OH^-—O^-$      | 2,0011                     | 2,0316                 | 6,5                        | 0,5                    | $H^1$                 | —             | (F, OH) Ап            |
| $F^-—O^-—Cl^-$  | 2,0024                     | 2,0317                 | 18,0<br>10,4               | 7,7<br>1,1             | $Cl^{35}$<br>$F^{19}$ | 0,03—<br>—0,7 | (F, Cl) Ая            |
| $Cl^-—O^-—Cl^-$ | 2,0018                     | 2,0391                 | 14,0                       | 6,7                    | $Cl^{35}$             | 0,4—2         | (F, Cl) Ап            |
| $Cl^-—O^-(I)$   | 2,0024                     | 2,0261                 | 27,5                       | 13,5                   | $Cl^{35}$             | 0,7—5,5       | (Cl, F) Ап<br>гексаг. |
| $Cl^-—O^-(II)$  | 2,0025                     | 2,0258                 | 30,0                       | 14,6                   | $Cl^{35}$             | 6,8           | ClАп мо-<br>нокл.     |

Примечание. Спектры ЭПР сняты на радиоспектрометре Varian E109E ( $f_{\text{мод}} = 100 \text{ кГц}$  при комнатной температуре).

Возникает вопрос, какая еще информация следует из спектров ЭПР парамагнитного кислорода? Какие факторы играют роль при вхождении его в структуру? Трудно ожидать однозначного ответа на эти вопросы, поскольку решение их требует внимательного, даже осторожного подхода, тщательно аргументированных конкретных доказательств. Результаты наших первых наблюдений состоят в следующем.

Исследование апатитов определенного состава показало, что необходимым и определяющим условием вхождения кислорода в структуру является дефицит галогена. При рассмотрении апатитов с идентичными условиями образования интенсивность спектра ЭПР (концентрация) парамагнитного кислорода коррелирует с величиной дефицита галогена. В табл. 3 в качестве примера приведены результаты определения концентраций комплексов  $F^-—O^-—F^-$  в аксессуарных апатитах из гранитоидов Восточного Забайкалья.

Другим фактором, определяющим концентрации парамагнитных кислородных комплексов, является окислительно-восстановительный потенциал среды минералообразования, что следует из результатов, представленных в табл. 4.

Сопоставление одинаковых по дефициту галогена апатитов с различными величинами окислительно-восстановительного потенциала (обр. 1, 2) показывает пропорциональное изменение интенсивности ( $N_x$ ) сигнала ЭПР от Eh. В обр. 3 дефицит галогена  $\sim$  в 2,8 раза больше, чем в обр. 1 (Eh равны), однако концентрация парамагнитного кислоро-

Таблица 3

Концентрация ( $N_x$ — число спинов/см<sup>3</sup>)  $F^-—O^-—F^-$  комплексов в аксессуарных апатитах

| $N_x \cdot 10^{18}$ | F, %* | Cl, %* | $N_x \cdot 10^{18}$ | F, %* | Cl, %* |
|---------------------|-------|--------|---------------------|-------|--------|
| 2,8                 | 1,75  | 0,29   | 1,9                 | 2,41  | 0,47   |
| 2,1                 | 2,10  | 0,20   | 1,4                 | 2,54  | 0,45   |
| 2,1                 | 2,17  | 0,34   | 1,4                 | 2,60  | 0,16   |

\* Данные из работы Никитина и др. (1971).

Концентрации комплексов  $F^-—O^-—F^-$  в апатитах из различных месторождений

| № п/п | Eh<br>мВ | pH | F    | Cl   | TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | $N_x \cdot 10^{16}$ | Месторождение        |
|-------|----------|----|------|------|--------------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|
| 1     | 185      | 9  | 3,15 | —    | 1,03                           | 0,12              | 1,4                 | Юкспор, Хибиньы      |
| 2     | 310      | 9  | 3,18 | —    | 0,97                           | 0,13              | 2,0                 | » »                  |
| 3     | 180      | 8  | 1,76 | 0,14 | 0,22                           | 0,23              | 7,5                 | Слюдянка             |
| 4     | 250      | 8  | 3,12 | —    | 1,88                           | 0,12              | —                   | Поачвумчорр, Хибиньы |
| 5     | 80       | 10 | 2,06 | —    | 0,21                           | 0,25              | —                   | Ковдор               |
| 6     | 120      | 12 | 3,89 | —    | 4,88                           | 0,89              | —                   | Ловозеро             |

Примечание. Данные по химическому составу (вес. %) и параметры Eh, pH из работы В. К. Каржавина и др. (1975).

да больше в 5,3 раза. В обр. 4 несмотря на аналогичный с обр. 1 и 2 дефицит фтора и на величину  $Eh=250$  мВ,  $N_x=0$ . Все эти факты объясняются, если принять во внимание присутствие редкоземельных элементов в обр. 1, 2, 4, 6.

В обр. 4 весь, а в обр. 1,2 частично кислород присутствует, по-видимому, в форме  $O^{2-}$  и играет роль компенсатора при вхождении трехвалентных редкоземельных элементов в положение Ca II:  $Ca^{2+}+F^- \leftarrow \leftarrow TR^{3+}+O^{2-}$ . Учитывая разницу в содержании  $TR^{3+}$  в обр. 1, 2 и 4 (~ в 2 раза), приходим к выводу, что регистрируемое количество парамагнитного кислорода в обр. 1,2 составляет половину от общей суммы кислорода на оси бз, в то время как в обр. 3 он весь входит в форме  $O^-$ . В этом случае получается соответствие параметра Eh,  $N_x$  и величины галогена.

В обр. 6 дефицита галогена нет,  $N_x=0$ , а редкоземельные элементы компенсируются ионами натрия, т. е. по схеме:  $2Ca^{2+}(II) \leftarrow TR^{3+}+Na^{1+}$ . Отсутствие парамагнитного кислорода в обр. 5 при достаточно большом дефиците галогена и отсутствии  $TR^{3+}$  можно объяснить низкой величиной  $Eh=80$  мВ, однако для возведения этой величины в ранг параметра необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных.

Таким образом, наблюдение парамагнитных комплексов кислорода свидетельствует о дефиците галогена (химизм среды минералообразования) и условиях образования (окислительно-восстановительный потенциал). Необходимо принять во внимание и температурный фактор, поскольку хорошо известно влияние температуры образования на состав апатита. Исследование показало, что в апатитах, полученных методом осаждения при  $T=25^\circ C$ , удается создать комплексы парамагнитного

Таблица 5

Концентрация парамагнитных комплексов кислорода в апатитах разных типов пород

| Тип породы                          | $N_x$                             |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Кислые                              | —                                 |
| Основные                            | $2 \cdot 10^{16}—4 \cdot 10^{16}$ |
| Ультраосновные-щелочные и карбонаты | $1 \cdot 10^{16}—1 \cdot 10^{17}$ |
| Щелочные                            | $1 \cdot 10^{15}—7 \cdot 10^{16}$ |
| Метаморфогенные                     | $1 \cdot 10^{17}—3 \cdot 10^{18}$ |

кислорода после прокаливания образцов (удаления воды) при  $T=900^\circ C$ , и последующего облучения. Аналогично в природных апатитах фосфоритов с дефицитом галогена удается получить комплексы  $F^-—O^-—F^-$  после прокаливания их при  $T=700^\circ C$  в течение двух часов на воздухе и последующего облучения. По-видимому, в апатитах, образовавшихся при низких температурах, вакансии галогена могут заполняться водой, которая удаляется при прокаливании, а кислород

входит в структуру. Дальнейшие исследования в этом направлении, возможно, приведут к конкретизации влияния температурного фактора на процесс апатитообразования.

Исследование показало, что для каждой генетической группы апатитов характерен свой уровень концентраций парамагнитного кислорода (табл. 5).

Теперь остановимся на  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионной части. Ранее мы описывали парамагнитный центр  $\text{PO}_3^{2-}$ , который образуется при захвате электрона группой  $\text{PO}_3^-$ :  $\text{PO}_3^- + e^- \rightarrow \text{PO}_3^{2-}$  (Щербакова и др., 1970).

Ионный радикал  $\text{PO}_3^{2-}$  классифицирован как структурное нарушение, поскольку группа  $\text{PO}_3^-$  возникает при отрыве атома кислорода от тетраэдра  $\text{PO}_4^{3-}$ . Это парамагнитный центр электронного типа, 65% спиновой плотности которого локализовано в  $sp^3$ -гибриде атома фосфора, т. е. характерная особенность спектра ЭПР этого радикала — большая величина параметра СТВ с ядром  $\text{P}^{31}$ .

Для того чтобы извлекать из наличия концентрации этого центра информацию минералогического плана, необходимо было понять его природу. Возникает ли он в результате радиационного повреждения  $\text{PO}_4^{3-}$ -аниона (потеря кислорода наиболее длинной связью  $\text{P}-\text{O}(\text{I})$ ) или это центр-компенсатор?

Если справедливо первое, то можно было ожидать, что удастся искусственно создать этот центр, подвергнув не содержащие  $\text{PO}_3^{2-}$ -центра природные апатиты радиационному воздействию. Однако эксперименты в этом направлении успеха не имели. Облучение природных апатитов  $\gamma$ -лучами,  $\alpha$ -частицами, электронами и нейтронами приводило лишь к увеличению концентрации  $\text{PO}_3^{2-}$ -радикалов в тех апатитах, где они наблюдались и до облучения, не создавая, однако, центры там, где их не было.

Поэтому мы пошли по пути поиска соответствия интенсивности  $\text{PO}_3^{2-}$ -аниона (потеря кислорода наиболее длинной связью  $\text{P}-\text{O}(\text{I})$ ) или апатитов определенного состава, который привел к следующему результату. Была установлена корреляция интенсивности  $\text{PO}_3^{2-}$ -центра с концентрацией урана в апатитах (рис. 3). Образцы апатита перед измерением концентраций были облучены (источник  $^{60}\text{Co}$ , доза 6 Мрад) для того, чтобы достигнуть насыщения  $\text{PO}_3^{2-}$ -радикалов, тем самым учесть все  $\text{PO}_3^-$ -группы в структуре.

С концентрацией урана в апатитах оказалась связанной интенсивность центра с  $g_1=2,028$ ,  $g_2=2,081$ ,  $g_3=2,093$ , который предварительно отождествлен с ионами  $\text{U}^{3+}$  ( $S_{\text{эфф}}=1/2$ ), замещающими  $\text{CaII}$ . Компенсация, по-видимому, осуществляется по схеме:  $\text{Ca}^{2+} + \text{F}^- \leftarrow \text{U}^{3+} + \text{O}^{2-}$ , как и при замещении  $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{TR}^{3+}$ , поскольку расщепления линий спектра от ядра  $\text{F}^{19}$  в направлении связи  $\text{CaII}-\text{F}$  не наблюдается.

Учитывая склонность урана к комплексообразованию, можно ожидать смещение некоторых атомов кислорода при «организации» первой сферы окружения ионов  $\text{U}^{3+} \rightarrow \text{CaII}$ , что приводит к нарушению  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионов и образованию  $\text{PO}_3^-$ -групп.

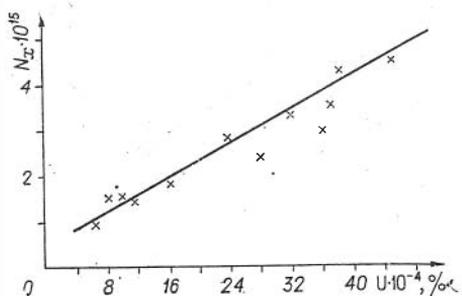


Рис. 3. Зависимость концентрации ( $N_x$  — число спинов/см<sup>3</sup>) парамагнитных ионных радикалов  $\text{PO}_3^{2-}$  от содержания урана (вес. %, перло-люминесцентный анализ, точность —  $\pm 15\%$ ) в апатите.

Соотношение S, Si и величин  $N_x$  для радикалов  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SiO}_4^{3-}$  в апатитах

| № п/п | S, % | Si, % | Атомное отн.<br>S:Si | $N_x \cdot 10^{15}$ |                     | $\frac{N_x(\text{SO}_3^-)}{N_x(\text{SiO}_4^{3-})}$ |
|-------|------|-------|----------------------|---------------------|---------------------|---|
|       |      |       |                      | $\text{SO}_3^-$     | $\text{SiO}_4^{3-}$ |   |
| 1     | 1,03 | 0,40  | 2,01                 | 4,0                 | 2,0                 | 2,0   |
| 2     | 0,91 | 0,69  | 1,40                 | 5,4                 | 2,6                 | 2,08  |
| 3     | 0,69 | 0,90  | 0,49                 | 1,2                 | 17,0                | 0,07  |
| 4     | 0,67 | 0,86  | 0,58                 | 1,3                 | 16,0                | 0,08  |

Поскольку уран и торий представляют геохимическую пару, можно ожидать положительных результатов на пути поиска возможностей обнаружения методом ЭПР ионов тория в структуре апатита. Предварительные результаты подтверждают это ожидание.

Остановимся коротко на возможности метода ЭПР в изучении замещения фосфора кремнием и серой, которые можно назвать для апатитов определенных генетических групп типоморфными элементами. Были подобраны природные S- и Si-содержащие апатиты, проанализированы рентгеноспектральным методом, а затем изучены их спектры ЭПР. Отождествлены ионные радикалы  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SiO}_4^{3-}$ -парамагнитные центры электронного и дырочного типа, наиболее часто встречающиеся в апатитах метаморфогенных пород.

При анализе состава апатитов обращает на себя внимание тот факт, что атомное отношение S:Si — не постоянная величина; область его изменений составляет 0,05—2,6. При изучении спектров ЭПР радикалов  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SiO}_4^{3-}$  также встречаются различные соотношения их интенсивностей (табл. 6).

Соотношение концентраций парамагнитных центров в большинстве случаев отличается от атомного отношения S:Si, поскольку на их интенсивность кроме количества изоморфной примеси влияет количество ионов-актиноидов в матрице, радиационное, температурное воздействия, причем последние могут по-разному влиять на разные типы центров. Иными словами, соотношение  $N_x(\text{SO}_3^-) : N_x(\text{SiO}_4^{3-})$  более сложное, но и более информативное, нежели атомное.

Исследование новых изоморфных замещений в катионной части апатита к настоящему времени ограничивается отождествлением ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $g_{\parallel}=2,17$ ,  $g_{\perp}=2,05$ ). Однако закономерности изоморфного замещения  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  пока не установлены, что ограничивает его использование в прикладных минералогических задачах.

При анализе природных апатитов методом ЭПР используются:

1. Тип парамагнитного центра (качество изоморфной примеси), параметры спектра ЭПР.
2. Концентрации центров, их соотношение.
3. Ширина линий переходов по тонкой структуре спектра  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca I}$ ;
4. Соотношение интенсивностей спектров  $\text{Mn}^{2+}$  в координационных положениях Ca I и Ca II.

Остановимся на иллюстрации 3 и 4 пунктов, поскольку вышеизложенный материал поясняет первые два.

Изоморфные замещения в апатите сами по себе или дефекты, возникающие в результате этих замещений (например,  $\text{PO}_3^{2-}$ ), нарушают пространственную периодичность решетки, изменяют совершенство структуры. В качестве индикатора степени совершенства структуры апа-

Химический состав апатитов и соотношение интенсивностей переходов по тонкой структуре спектра ЭПР  $Mn^{2+} \rightarrow CaI$ 

| Компонент   | 1                      | 2                              | 3                            | 4                      |
|---|------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------|
| $P_2O_5$  | 42,46                  | 42,26                          | 42,14                        | 40,79                  |
| $CaO$   | 56,41                  | 55,70                          | 55,35                        | 56,15                  |
| $SiO_2$   | 0,13                   | 0,13                           | 0,05                         | 0,40                   |
| $SO_3$  | 0,09                   | 0,01                           | 0,004                        | 1,04                   |
| $MnO$   | 0,01                   | 0,03                           | 0,06                         | 0,01                   |
| $SrO$   | 0,07                   | 0,08                           | 0,07                         | 0,14                   |
| $Fe_2O_3$   | 0,003                  | 0,23                           | 0,23                         | 0,03                   |
| $Na_2O$   | 0,02                   | 0,06                           | 0,07                         | Не опр.                |
| $Al_2O_3$   | 0,04                   | 0,05                           | 0,05                         | —                      |
| $MgO$   | 0,01                   | 0,10                           | 0,13                         | —                      |
| F   | 3,60                   | 2,82                           | 2,33                         | 2,56                   |
| Cl  | 0,02                   | 0,06                           | 0,08                         | 0,12                   |
| Сумма за вычетом<br>O = (F, Cl) <sub>2</sub> . . . .              | 101,3                  | 100,3                          | 99,6                         | 100,3                  |
| Соотношение интенсивностей переходов<br>$Mn^{2+} \rightarrow CaI$ | 2 : 6 : 9 :<br>: 6 : 2 | 0,6 : 5,4 : 9 :<br>: 5,4 : 0,6 | 0 : 1, 9 : 9 :<br>: 1, 9 : 0 | 0 : 0 : 9 : 0 :<br>: 0 |
| $Mn^{2+} (CaO_9) :$<br>: $Mn^{2+} (CaO_6OH)$                      | 10 : 1                 | 10 : 4                         | 10 : 10                      | 10 : 10                |

Примечание. Теоретическое соотношение интенсивностей переходов для  $Mn^{2+} = 5:8:9:8:5$ .

тата используется соотношение переходов по тонкой структуре спектра  $Mn^{2+} \rightarrow Ca I$ , а также интенсивностей спектров  $Mn^{2+}$  в координационных положениях Ca I и Ca II.

Теоретическое соотношение интенсивностей переходов для  $Mn^{2+}$ , равное 5:8:9:8:5 (в соответствии с  $S=5/2$ ,  $J=5/2$ ), выполняется в природных апатитах очень редко, поскольку в них практически всегда имеют место изоморфные замещения. В табл. 7 показано изменение этого соотношения при замещении даже в третьей сфере окружения ионов Ca I (обр. 1—3), при замещении галогенов на оси б<sub>3</sub>. Замещение ионов фосфора (вторая сфера) еще больше искажает структуру, приводит к полному уширению боковых переходов (обр. 4).

В рамках настоящего сообщения трудно продемонстрировать влияние всех факторов на совершенство структуры. О некоторых, в частности замещении  $Ca^{2+}$  ( $r=1,04 \text{ \AA}$ ) ионами  $Sr^{2+}$  ( $r=1,20 \text{ \AA}$ ), уже упоминалось ранее (Гишинская, Щербаклова, 1975). Назовем еще замещение  $Ca^{2+}$  ионами  $TR^{3+}$ ,  $U^{3+}$ .

Таким образом, в настоящем сообщении изложены результаты, полученные на основании нового подхода к исследованию апатита методом ЭПР. Детальный анализ состава изучаемых апатитов, сопоставление с ним спектров ЭПР позволили отождествить новые типы центров, а главное, понять их природу, закономерности появления в структуре, что расширило практическую ценность результатов. Из спектров ЭПР можно получить сведения почти о всех элементах-примесях, особенностях их вхождения, взаимосвязи и взаимовлияния и, наконец, о совершенстве структуры. Нам представляется, что именно ЭПР-исследование апатита должно быть первым этапом, предшествующим аналитическому и спектроскопическому изучению.

## ЛИТЕРАТУРА

Гишинская Л. Г., Щербакова М. Я. Изоморфные замещения и структурные нарушения в апатите по данным ЭПР.— В кн.: Физика апатита. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 7—63.

Каржавин В. К., Дудкин О. Б., Припачкин В. А. Газовая фаза некоторых природных образцов апатита.— «Докл. АН СССР», 1975, т. 222, № 4, с. 942—945.

Никитина Е. И., Сотников В. И., Лаврентьев Ю. Г., Семенов В. И. Эволюция состава аксессуарного апатита в эндогенном процессе.— «Зап. Всес. мин. о-ва», 1971, ч. 100, вып. 6, с. 670—679.

Щербакова М. Я., Гишинская Л. Г., Жидомиров Г. М. Дефектные парамагнитные центры  $PO_3^{2-}$  в апатите.— В кн.: Строение молекул и квантовая химия. Киев, «Наукова думка», 1970, с. 69—76.

Щербакова М. Я., Годовиков А. А., Гишинская Л. Г., Васильева З. В. Исследование апатита различного генезиса методом ЭПР.— В кн.: Исследование структурных особенностей минералов современными физико-химическими методами. Новосибирск, «Наука», 1970, с. 71—94.

*Э. В. Анчевский, В. З. Блисковский, Н. В. Липовецкая,  
Е. А. Овсянников, А. В. Полосин, А. Г. Шпаер*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРИТОВ МЕТОДОМ ЯГР НА ОСНОВЕ ИЗОТОПА Fe<sup>57</sup>

Минералогия и геохимия железа в фосфоритных рудах представляет не только большой научный интерес, но имеет и важное практическое значение, поскольку в фосфатных концентратах для кислотной переработки железо относится к числу вредных и жестко регламентируемых примесей (Шмелькова, 1975). Одним из наиболее эффективных методов исследования минеральных форм железа является в настоящее время метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР) на изотопе Fe<sup>57</sup>. Мы попытались применить его к изучению минералогии железа в фосфоритах и оценить количество этого элемента, связанного в той или иной минеральной форме.

Метод ЯГР основан на так называемом эффекте Мессбауэра, природа и минералогические аспекты применения которого подробно описаны в литературе (Вертхейм, 1966; Малышева, 1975). Этот эффект проявляется различным образом в зависимости от структуры и химического состава исследуемого соединения. Три мессбауэровских параметра — химический сдвиг  $\delta$ , квадрупольное расщепление  $\Delta$  и эффективное магнитное поле  $H_{\text{эфф}}$  — позволяют получить сведения о валентности катионов железа в определяемой минеральной форме или структурной позиции, о степени искажения кристаллической решетки и о магнитной упорядоченности атомных спинов. Комбинация этих трех параметров позволяет в принципе идентифицировать железосодержащие минералы в довольно сложных смесях, а погрешность количественных оценок определяется степенью перекрытия резонансных пиков в исследуемых ЯГР-спектрах.

Объектами нашего исследования были фосфоритные руды различных месторождений и выделенные из них минеральные фракции. Измерения осуществлялись на серийной аппаратуре ЯГРС-4 с источником  $\gamma$ -излучения Co<sup>57</sup> в хромовой подложке. Обработка ЯГР-спектров проводилась на ЭЦВМ типа БЭСМ-4 по программам, разработанным во ВНИИЯГГ (Овсянников и др., 1974).

Исследование фазового состава железосодержащих компонентов фосфоритных руд потребовало предварительного изучения ЯГР-спектров основных минералов Fe, встречающихся в этих рудах. Такими минералами являются глаукоцит, пирит, сидерит (Смирнов, 1974) и в

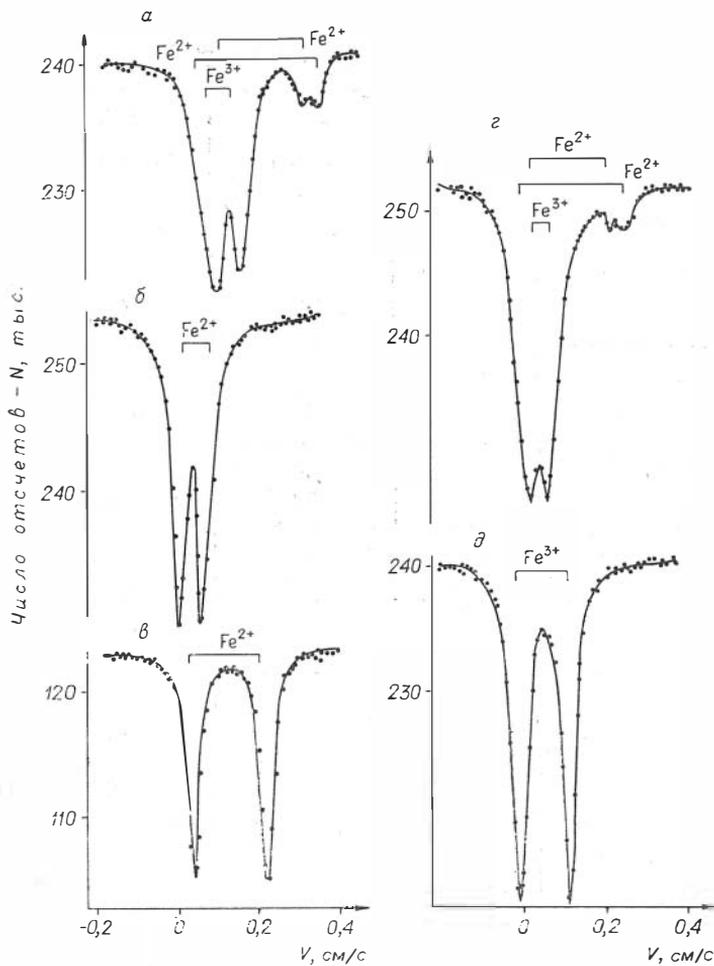


Рис. 1. ЯГР-спектры вивианита (а), пирита (б), сидерита (в), глауконита (г), ярозита (д).

меньшей степени вивианит (оксикерченит) и ярозит (рис. 1). Изучение мессбауэровских параметров ЯГР-спектров (табл. 1) пиритов и сидеритов, взятых из различных месторождений, показало, что они неизменны для всех образцов и соответствуют известным в литературе (Суздальцев и др., 1972). В ЯГР-спектрах разных глауконитов и вивианитов наблюдаются некоторые вариации мессбауэровских параметров и заселенности кристаллографически неэквивалентных позиций катионами  $Fe^{2+}$ . Эти вариации незначительны и позволяют принять усредненные для нескольких образцов значения параметров ЯГР, приведенные в табл. 1. Судя по результатам химических анализов, изученные нами глаукониты содержат близкие количества  $Fe_{общ}$ , соотношение  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в них также довольно постоянно. Аналогичные результаты получены методом ЯГР путем сравнения площадей пиков, соответствующих двух- и трехвалентному иону железа (табл. 2).

Часть железа в фосфоритных рудах может быть связана с окисными и гидроокисными его формами. Нами было установлено, что характерной особенностью гетита из фосфоритных руд является чрезвычайно тонкая дисперсность его частиц (не выше 200—300 Å). При таких размерах частиц в магнитоупорядоченных минералах возникает явление суперпарамагнетизма (СПМ) (Нагата, 1965), приводящее к появлению

## Мессбауэровские параметры ЯГР-спектров железосодержащих минералов, встречающихся в фосфоритных рудах

| № п/п | Минерал                    | Валентность            | $\delta$ , см/с   | $\Delta$ , см/с   | $H_{эфф}$ , кэрст |
|-------|----------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1     | Глауконит $T=300$ К        | $Fe^{3+}$              | $0,047 \pm 0,005$ | $0,040 \pm 0,005$ |                   |
|       |                            | $Fe^{2+}$              | $0,126 \pm 0,005$ | $0,273 \pm 0,005$ |                   |
|       |                            | $Fe^{2+}$              | $0,134 \pm 0,005$ | $0,182 \pm 0,005$ |                   |
| 2     | Сидерит $T=300$ К          | $Fe^{2+}$              | $0,131 \pm 0,001$ | $0,177 \pm 0,001$ |                   |
| 3     | Пирит $T=300$ К            | $Fe^{2+}$              | $0,040 \pm 0,001$ | $0,070 \pm 0,001$ |                   |
| 4     | Вивинит $T=300$ К          | $Fe^{3+}$              | $0,053 \pm 0,005$ | $0,072 \pm 0,005$ |                   |
|       |                            | $Fe^{2+}$              | $0,133 \pm 0,005$ | $0,307 \pm 0,005$ |                   |
|       |                            | $Fe^{2+}$              | $0,150 \pm 0,005$ | $0,216 \pm 0,005$ |                   |
| 5     | Ярозит $T=300$ К           | $Fe^{3+}$              | $0,050 \pm 0,001$ | $0,109 \pm 0,001$ |                   |
| 6     | Гётит (СПМ) $T=300$ К      | $Fe^{3+}$              | $0,048 \pm 0,001$ | $0,063 \pm 0,001$ |                   |
| 7     | Гётит $T=85$ К тонко-дисп. | $Fe^{3+}$              | $0,057 \pm 0,005$ | $0,012 \pm 0,005$ | $482 \pm 5$       |
| 8     | Гематит $T=300$ К          | $Fe^{3+}$              | $0,075 \pm 0,001$ | $0,012 \pm 0,001$ | $515 \pm 1$       |
| 9     | Магнетит $T=85$ К          | $Fe^{2+}$<br>$Fe^{3+}$ | $0,075 \pm 0,005$ | $0,000 \pm 0,005$ | $508 \pm 5$       |

в ЯГР-спектре парамагнитного дублета с параметрами, близкими к параметрам пирита. При измерении образца, охлажденного до температуры жидкого азота ( $T=85$  К), этот дублет переходит в ЯГР-спектр, состоящий из шести резонансных линий и свидетельствующий о появлении магнитной упорядоченности (см. рис. 6, б, в). Поэтому для выявления гидрокислых форм железа измерения ЯГР-спектров фосфоритных руд производились как при  $T=300$  К, так и при  $T=85$  К (см. табл. 1).

Таблица 2

Относительное содержание (%)  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в глауконитах (химическим и ЯГР-методом)

| Анализ                           | Формы железа | Месторождение  |           |                 |                      |
|----------------------------------|--------------|----------------|-----------|-----------------|----------------------|
|                                  |              | Вятско-Камское |           | Маарду (ТЗ-978) | Егорьевское (ТЗ-911) |
|                                  |              | (ТЗ-1212)*     | (ТЗ-1211) |                 |                      |
| Химический                       | $Fe^{2+}$    | 20,4           | 16,9      | 18,7            | 22,8                 |
|                                  | $Fe^{3+}$    | 79,6           | 83,1      | 81,3            | 77,2                 |
| ЯГР                              | $Fe^{2+}$    | 15,7           | 18,5      | 26,9            | 20,5                 |
|                                  | $Fe^{3+}$    | 84,3           | 81,5      | 73,1            | 79,5                 |
| Абсолютное содержание $Fe_{общ}$ |              | 15,3           | 14,8      | 18,4            | 16,6                 |

\* В скобках — номер пробы.

## Результаты ЯГРС-фазового анализа фосфоритовых руд Егорьевского месторождения

| № пробы | Краткая характеристика                               | Минеральная фаза | Fe, связанное с фазой |        | Fe <sup>общ</sup> , абс. % |             | Fe <sup>2+</sup> , абс. % |             | Fe <sup>3+</sup> , абс. % |             |
|---------|--|------------------|-----------------------|--------|----------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
|         |  |                  | абс. %                | отн. % | ЯГРС                       | Хим. анализ | ЯГРС                      | Хим. анализ | ЯГРС                      | Хим. анализ |
|         |  |                  |                       |        |                            |             |                           |             |                           |             |
| 5048    | Глауконитовый песок с фосфоритом, сидеритовая зона   | Сидерит          | 15,70±0,50            | 73     | 21,50                      | 19,64       | 16,40                     | 13,97       | 5,10                      | 5,67        |
|         |  | Пирит            | 2,90±0,98             | 13,5   |                            | Δ=1,86      |                           | Δ=2,43      |                           | Δ=-0,57     |
|         |  | Глауконит        | 2,90±1,20             | 13,5   |                            |             |                           |             |                           |             |
| 5051    | Фосфоритные руды, глауконитовая зона                 | Сидерит          | 1,70±0,19             | 19,3   | 8,80                       | 8,83        | 3,40                      | 2,50        | 5,40                      | 6,33        |
|         |  | Пирит            | 0,40±0,18             | 4,5    |                            | Δ=-0,03     |                           | Δ=0,90      |                           | Δ=-0,93     |
|         |  | Глауконит        | 6,70±0,43             | 76,2   |                            |             |                           |             |                           |             |
| 5074    | Глауконитовый песок с фосфоритом, глауконитовая зона | Сидерит          | 0,80±0,13             | 7,7    | 10,40                      | 10,25       | 2,80                      | 3,26        | 7,60                      | 6,09        |
|         |  | Пирит            | 1,40±0,25             | 13,5   |                            | Δ=0,25      |                           | Δ=-0,46     |                           | Δ=0,61      |
|         |  | Глауконит        | 8,20±0,29             | 78,8   |                            |             |                           |             |                           |             |
| 5081    | Глауконитовый песок, глауконитовая зона              | Пирит            | 0,60±0,18             | 6,3    | 9,50                       | 10,22       | 2,20                      | 2,28        | 7,30                      | 7,94        |
|         |  | Глауконит        | 8,90±0,23             | 93,7   |                            | Δ=-0,72     |                           | Δ=-0,08     |                           | Δ=-0,64     |
|         |  |                  |                       |        |                            |             |                           |             |                           |             |
| 5116    | Фосфоритные руды, пиритовая зона                     | Пирит            | 2,10±0,18             | 36,8   | 5,70                       | 4,20        | 0,90                      | 2,05        | 4,80                      | 2,15        |
|         |  | Глауконит        | 3,60±0,20             | 63,2   |                            | Δ=1,50      |                           | Δ=-1,15     |                           | Δ=2,65      |
| 87      | Фосфоритная руда, Игнатьевский участок               | Сидерит          | —                     | 21,7   | —                          | —           | —                         | —           | —                         | —           |
|         |  | Пирит            | —                     | 14,2   | —                          | —           | —                         | —           | —                         | —           |
|         |  | Глауконит        | —                     | 23,9   | —                          | —           | —                         | —           | —                         | —           |
|         |  | Гётит            | —                     | 40,2   | —                          | —           | —                         | —           | —                         | —           |

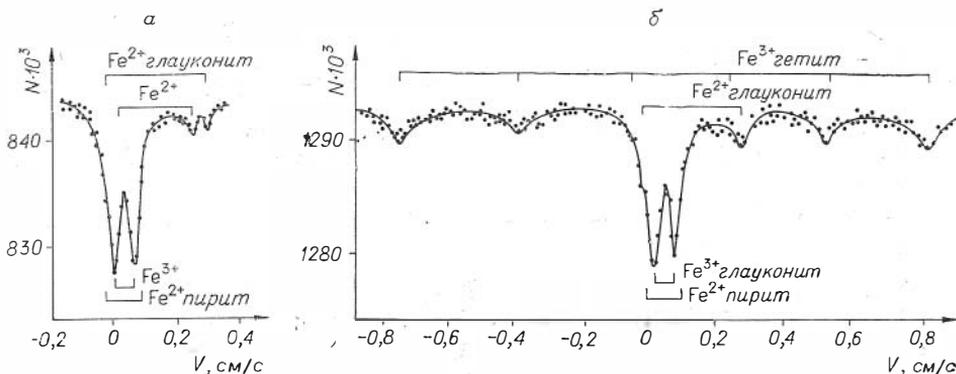


Рис. 2. ЯГР-спектры фосфоритовых руд Егорьевского месторождения.  
 а — проба 5051,  $T=300$  К, б — проба 87,  $T=85$  К.

Методом стандартных спектров было изучено распределение железа по минеральным фазам в шести образцах руд и пород Егорьевского месторождения (табл. 3). ЯГР-спектры этих руд изображены на рис. 2.

Одним из объектов исследования были мономинеральные фосфатные фракции, выделенные центрифугированием из руд месторождений Аксай, Маарду, Вятско-Камского и Егорьевского. В этом материале железо присутствует в составе очень тонкодисперсных примесей, загрязняющих фосфатные зерна. Из-за низких общих содержаний железа оценить количественно фазовый состав этих примесей не удалось. Однако качественно было выявлено, что в фосфатах Маарду и Аксая железо связано с пиритом, в Вятско-Камском — распределено примерно поровну между пиритом и глауконитом. В фосфате Егорьевского месторождения наряду с пиритом и глауконитом имеется гётит, на него приходится примерно 1/3 общего количества железа (рис. 3).

Метод ЯГР очень удобен для фиксации фазовых изменений, происходящих при прокатке минералов. На рис. 4 сравниваются мессбауэровские спектры исходного и прокатанного фосфата месторождения Маарду, на рис. 5 — исходного и прокатанного глауконита того же месторождения.

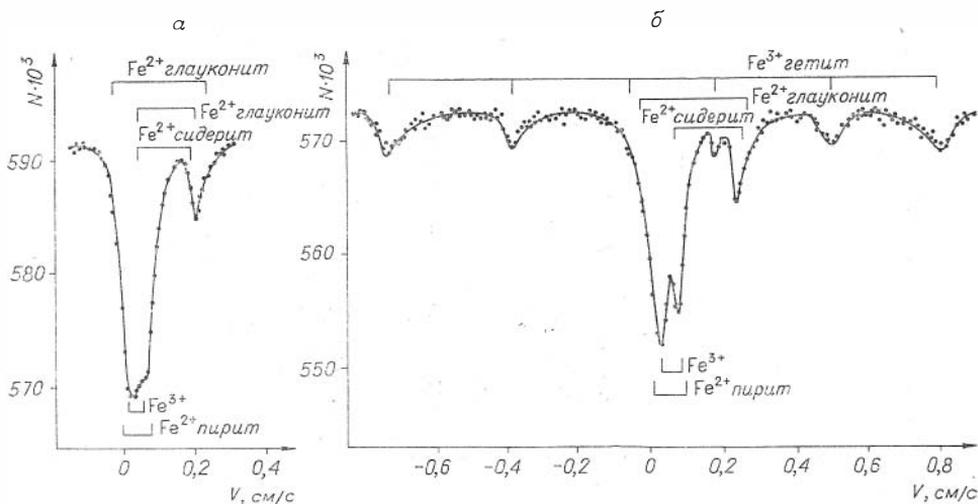


Рис. 3. ЯГР-спектры фосфата Егорьевского месторождения, снятые при  $T=300$  К (а) и  $T=85$  К (б).

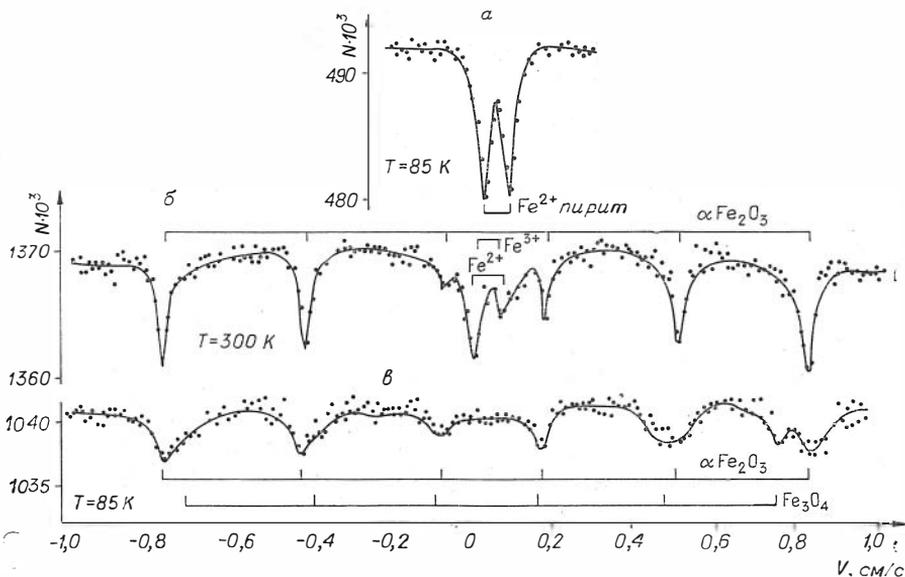


Рис. 4. ЯГР-спектры фосфата Маарду, исходного (а) и прокаленного при 600°C (б) и 1000°C (в).

При нагревании фосфата с примесью пирита до 600°C происходит полное окисление последнего и его превращение в гематит. При дальнейшем нагревании (800 и 1000°C) гематит начинает восстанавливаться, что приводит к появлению в качестве основной фазы неупорядоченного магнетита, возможно, с большим количеством изоморфных примесей.

Для глауконита на первом этапе нагревания (200—900°C) отмечается дегидратация и окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ . Структура минерала при

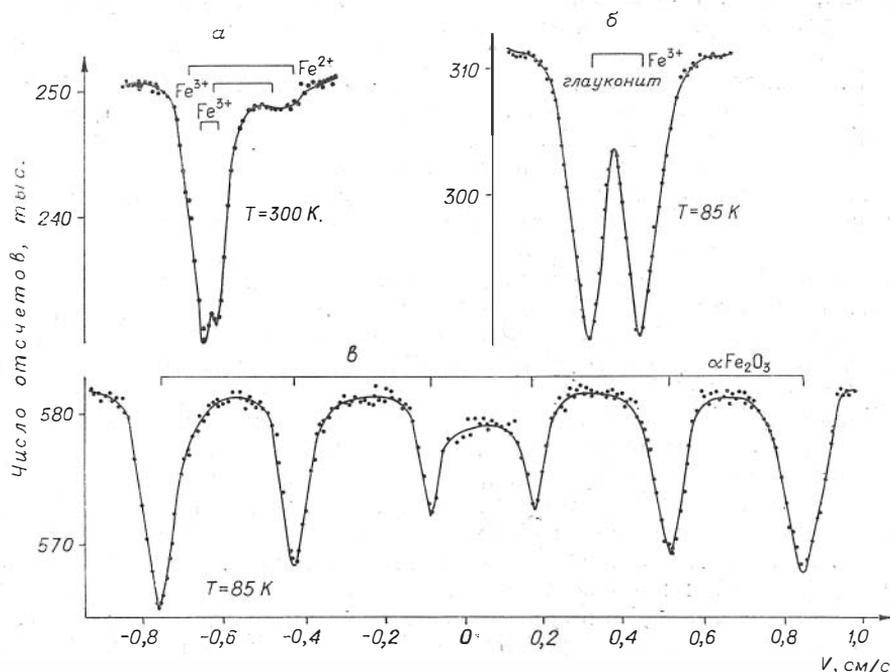


Рис. 5. ЯГР-спектры глауконита Маарду, исходного (а) и прокаленного при 900°C (б) и 1000°C (в).

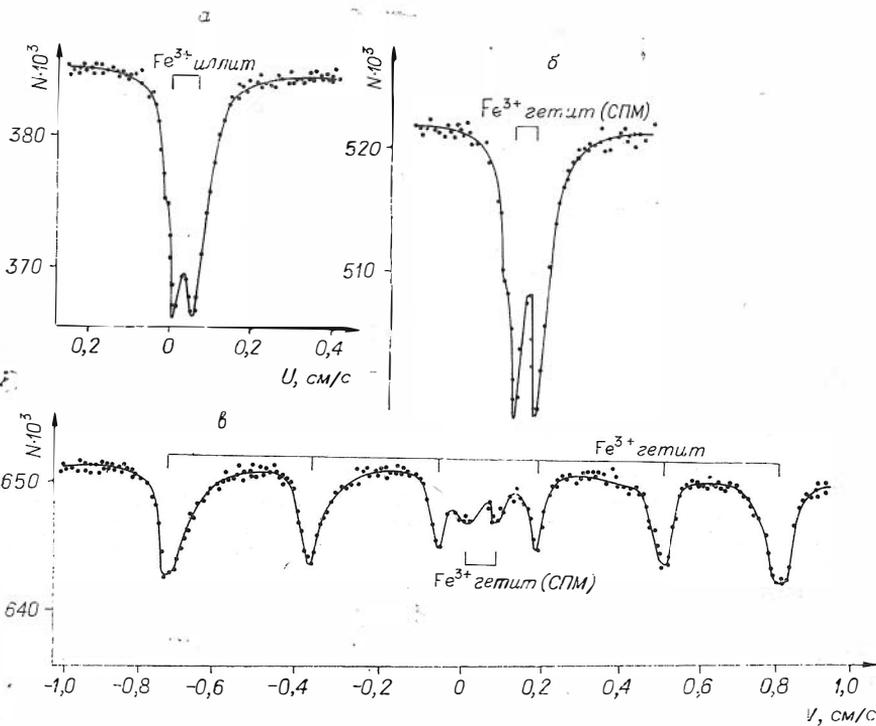


Рис. 6. ЯГР-спектры глинистых фракций.

а — Кингисеппское и б — Хубсугульское месторождения,  $T=300$  К; в — Хубсугульское месторождение,  $T=85$  К.

этом, однако, сохраняется (Малышева, 1975; Особенности кристаллохимии..., 1973). Лишь при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  глауконит полностью переходит в неупорядоченный гематит, возможно, с изоморфной примесью алюминия.

Указанное свойство глауконита облегчает возможность обнаружения железа, связанного с этой минеральной формой: пирит, сидерит и гётит превращаются в гематит значительно раньше  $900^{\circ}\text{C}$ , а глауконит даже при этой температуре еще сохраняет свою структуру.

Интересные результаты были получены при исследовании глинистых фракций фосфоритных руд (выделенных отмучиванием по классу 2—5 мкм нерастворимого в 3%-ной HCl остатка). В глинистой фракции руды Слободско-Которецкого месторождения все железо присутствует в трехвалентном состоянии и связано с гидрослюдой типа иллита, в материале Хубсугульского месторождения железо находится в виде тонкодисперсного гётита (рис. 6). В глинистых фракциях других месторождений обнаружены также пирит, гематит, магнетит.

Необходимо заметить, что для глинистых образцов по содержанию  $\text{Fe}^{2+}$  выявляются значительные различия между данными ЯГР и результатами химических определений, выполненных объемным перманганатометрическим методом (Окнина, 1961). Так, для образца Хубсугульского месторождения, содержащего железо в форме гётита, химический анализ дает 86 отн.%  $\text{Fe}^{2+}$  и только 14 отн.%  $\text{Fe}^{3+}$ . Подобная же картина наблюдается и во всех остальных образцах. Выяснение этого явления может оказаться полезным при дальнейших исследованиях.

В целом проведенная работа показала возможность решения с помощью метода ЯГР определенного круга задач, связанных с фазовым состоянием железа в фосфоритных рудах и их минералах.

## ЛИТЕРАТУРА

- Верхтгейм Г. Эффект Мёссбауэра. М., «Мир», 1966. 170 с.
- Малышева Т. В. Эффект Мёссбауэра в геохимии и космохимии. М., «Наука», 1975. 165 с.
- Нагата Т. Магнетизм горных пород. М., «Мир», 1965. 345 с.
- Овсянников Е. А., Полосин А. В., Шпаер А. Г. К вопросу об использовании ядерного резонанса для фазового анализа руд железа.— В кн.: Инструментальный активационный анализ геологических проб. М., ОНТИ, 1974, с. 85—101. (Труды ВНИИЯГ, вып. 19).
- Окнина В. А. Методы химического анализа фосфатных руд. М., Госхимиздат, 1961. 143 с.
- Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии. Киев, «Наукова думка», 1973. 108 с.
- Смирнов А. И. Вещественный состав фосфоритовых руд основных промышленных месторождений СССР.— В кн.: Геология месторождений фосфоритов. М., 1974, с. 84—101. (Труды ГИГХС, вып. 26).
- Суздаев И. И., Виноградов И. А., Имшенник В. К. Исследование колебаний атомов железа в кристаллах вивианита и пирита с помощью Мёссбауэровской спектроскопии.— «Физика твердого тела». 1972, т. 14, № 5, с. 95—97.
- Шмелькова Ю. Ф. Переработка и использование фосфоритов.— В кн.: Научные основы прогноза и поисков фосфоритов. М., 1975, с. 28—33. (Труды ГИГХС, вып. 31).

*Ю. В. Миртов*

### ЭЛЕКТРОННЫЙ И СКАНИРУЮЩИЙ МИКРОСКОПЫ В ИЗУЧЕНИИ АПАТИТОВ И ФОСФОРИТОВ

Подавляющее большинство месторождений фосфора складывается минералами группы апатита. Вместе с тем только в магматических, метаморфических, а также контакто-метаморфизованных месторождениях апатит образует кристаллически-зернистые агрегаты, которые можно изучать методами оптической микроскопии. В осадочных же месторождениях природные фосфориты имеют большей частью скрытокристаллическую структуру, подчас выглядят аморфными, и только рентгеноструктурные исследования позволяют говорить об их кристалличности. Появление электронного микроскопа (ЭМ) позволило расширить границы визуальных наблюдений и получить представление о форме, размерах и взаимном расположении кристаллов в таких объектах.

Первые шаги в применении ЭМ для изучения фосфоритов были предприняты Г. И. Бушинским (1952) и С. А. Вольфовичем с соавторами (1952). Этими исследователями были изучены фракции тонко-раздробленных фосфоритов в суспензиях, в которых получились теневые картины отдельных кристаллов или их агрегатов. Аналогичные снимки были приведены нами (Миртов и Васильев, 1958) для фосфатного минерала из группы коллинсита. Разработка методов изучения непрозрачных в ЭМ объектов способом отпечатков-реплик (Грицаенко и др., 1961) позволила сделать дальнейшие шаги для изучения морфологии кристаллов скрытокристаллических апатитов. Ю. В. Миртов и другие (1967), А. В. Ивановская (1971), Ю. Ф. Шмелькова (1971), И. В. Хворова, А. Л. Дмитрик (1972), А. В. Ильин и другие (1975), Ю. Н. Занин (1975), Ю. В. Миртов и другие (1976) привели микрофотографии различных типов фосфоритов, описания структур, текстур, а также их генетическую интерпретацию. Наиболее полные сведения по фосфоритам коры выветривания приведены Ю. Н. Заниным (1975), по первично-осадочным — Ю. В. Миртовым и др. (1976).

Появление сканирующего микроскопа (СМ) позволило непосредственно наблюдать скол непрозрачных объектов. Первые снимки австра-

лийских фосфоритов в сканирующем микроскопе были приведены Р. Т. Расселом и Н. А. Трумэном (Russel, Trueman, 1971), фосфоритов Монголии — А. В. Ильиным с соавторами (1975) и фосфоритов коры выветривания — Ю. Н. Заниным (1975).

Не останавливаясь на методике получения реплик, описанной неоднократно (Грицаенко и др., 1961; Миртов и др., 1967, 1976); следует определить объект исследования. В результате просмотра более 300 реплик со сколов самых различных типов фосфоритов, а также по литературным данным устанавливается, что имеются два типа реплик: собственно с излома породы и с поверхности микротрещин. Последние, как правило, несут весьма ограниченную информацию, так как на таких поверхностях кристаллы как бы оплавляются, в результате чего структура вещества и морфология кристаллов почти не заметна. Как справедливо отметил Ю. Н. Занин (1975), рассмотревший типы поверхностей скола, в таких репликах виден лишь рельеф поверхности, который, в лучшем случае, может быть функцией структуры или текстуры вещества и как-то отражать их. Чаще же он отражает лишь характер процессов растворения.

Структуры фосфоритов, видимые под ЭМ в репликах с излома, относятся к классу кристаллически-зернистых. По размерности нами (Миртов и др., 1976) предлагается выделять следующие микрокристаллические структуры: крупную (10—5 мкм), среднюю (5—2,5 мкм), мелкую (2,5—1 мкм), тонкую (1—0,25 мкм), ультрамикрокристаллическую (менее 0,25 мкм). Кроме того, выделяются смешанные структуры. Дальнейшая дифференциация структур возможна путем введения в название габитуса преобладающих кристаллов (например, длинно-призматическая ультрамикрокристаллическая структура).

Предложенная классификация в известной мере отражает особенности природных типов фосфоритов. Так, ультрамикрокристаллическая структура свойственна главным образом молодым мезокайнозойским фосфоритам. Пермские фосфориты США обладают ультра- и тонко-микрокристаллическими структурами. Кембрийские фосфориты Каратау, Хубсугула характеризуются преимущественно тонкими и мелкими, а вендские фосфориты Алтае-Саянской области — средними и крупными микрокристаллическими структурами. Следует отметить, что речь идет о преобладающем типе структур, так как наряду с ними в любых фосфоритах выявляются участки с более крупными структурами, в которых кристаллы имеют, как правило, иной габитус. О причине этого будет сказано ниже. Фосфориты коры выветривания характеризуются смешанным типом структур, преобладают средняя и крупная, наряду с которыми можно встретить тонкие и ультрамикроструктуры. Фосфориты разнятся также и по типу текстур. По этому признаку наиболее четко стлчаются осадочные фосфориты от фосфоритов коры выветривания. Для первых характерны главным образом сферолитовые текстуры нескольких разновидностей, реже изометричные текстуры, для вторых — радиально-лучистые, сноповидные, перекрестные и т. п. Таким образом, структуры и текстуры осадочных фосфоритов, не подвергнутых процессам контактового метаморфизма, испытывают основные изменения в возрастном диапазоне. Они отражают, очевидно, интенсивность диагенетических, эпигенетических и метаморфических процессов, обуславливающих изменение кристаллической решетки и, вероятно, минеральный состав. Изменчивость структурно-текстурных признаков фосфоритов коры выветривания связана только с условиями их кристаллизации. Наиболее крупные радиально-лучистые и сноповидные текстуры характерны для относительно рыхлых разновидностей, сочетание мелких радиально-лучистых и близких к ним текстур для плотных, обычно метасоматических фосфоритов. Следует также отметить, что наиболее полное представление о строении фосфоритов можно получить, просматри-

вая реплику или серию реплик в целом, поскольку в зависимости от направления излома при ориентированном расположении удлиненных кристаллов структурно-текстурный рисунок может меняться (например, сферолит в изломе, нормальном к удлинению, дает картину равномерной зернистой структуры). Помимо структурно-текстурных особенностей исследование фосфоритов методом реплик позволяет изучать морфологию кристаллов: габитус, характер гранных плоскостей, их рельеф, включения инородного материала и т. д. Эти наблюдения дают интересный материал для суждения об условиях кристаллизации, о возможной минеральной неоднородности фосфатного вещества. Так, например, по морфологии кристаллов достаточно ясно отличаются седиментационные фосфориты от инфильтрационно-метасоматических. Для первых характерны призматические кристаллы, гранные поверхности которых чаще всего неровные, ямчатые из-за отпечаткового рельефа. Благодаря этому четкие кристаллы наблюдаются не всегда, чаще характер кристаллов только угадывается по удлинению или фрагментам гранных поверхностей. Такая морфология кристаллов, по В. Г. Фекличеву (1966), обусловлена совместной одновременной раскристаллизацией вещества в стесненных условиях. В то же время в этих фосфоритах можно встретить более крупные и хорошо ограниченные кристаллы. Они, как правило, имеют короткопризматический или изометрический габитус, ровные гранные поверхности и наблюдаются на стыке или в центре сферолитов и оолитов, а также в микрополостях и оолитах (Миртов и др., 1976). По И. Костову (1971), уменьшение размеров кристаллов апатита по длинной оси с развитием граней бипирамиды и базопинакоида характерно для условий замедленного роста. Возможно, что состав фосфатных растворов при этом меняется, и кристаллы переходят в иную разновидность апатита. Инфильтрационно-метасоматические фосфориты слагаются преимущественно длиннопризматическими, иногда игольчатыми, редко таблитчатыми кристаллами, обладающими ровными зеркально-плоскими гранями. Искажения поверхности граней обусловлены отпечатками ребер и плоскостей соседних пучков кристаллов, а также развитием индукционных граней, в связи с чем рельеф граней имеет штриховой характер. Преобладающий длиннопризматический габитус и ровные гранные поверхности кристаллов вторичных фосфоритов обусловлены быстрым темпом кристаллизации в условиях свободного роста. Последнее, очевидно, связано с процессами разуплотнения вещества при гипергенезе. Характерный типоморфизм кристаллов первичных фосфоритов и фосфоритов коры выветривания позволяют использовать этот признак при поисках фосфоритов для правильного выбора методики проведения работ.

Изменение морфологии кристаллов имеет место не только при глубокой переработке и переотложении фосфатного вещества. На первых стадиях выветривания в фосфоритах появляются разрозненные участки, сложенные короткостолбчатыми призматическими кристаллами с зеркально-плоскими гранями (см. Приложение II, табл. 1, фиг. 4). При дальнейшей переработке все фосфатное вещество замещается агрегатом таких кристаллов (см. Приложение II, табл. 1, рис. 5). При этом изменяются и химические свойства фосфоритов. Если в неизмененных разностях относительное содержание лимоннорастворимой  $P_2O_5$  не превышает долей процента, то в измененных — достигает 15%. Очевидно, при выветривании происходит замещение фторапатита карбонатфторапатитом, что отражается и на морфологии кристаллов. Отмеченные выше закономерности имеют региональный характер. Так, первичные карбонатные фосфориты Салаира полностью идентичны таковым в Горной Шории (см. Приложение II, табл. 1, фиг. 1, 2), а развивающиеся на их головах и в непосредственной близости фосфориты коры выветривания несут все черты строения, обычные для аналогичных фос-

фосфоритов других районов (см. Приложение II, табл. 2, фиг. 6—9). Как отмечалось выше, структура фосфоритов определяется главным образом процессами метаморфизма. Вместе с тем известную роль играет и среда кристаллизации. Например, первичные фосфориты Горной Шории и Салаира, характеризующиеся тонким взаимным прорастанием фосфатного и карбонатного вещества, имеют повсеместно равномерную текстуру и короткопризматический габитус кристаллов (см. Приложение II, табл. 1, фиг. 1, 2). В этих условиях прослой плотных микрозернистых фосфоритов (Пурла) обладают сферолитовой текстурой и длиннопризматическим габитусом кристаллов (см. Приложение II, табл. 1, фиг. 3). Однако их объединяют структурные параметры и близость химического состава. При контактовом метаморфизме, т. е. при преобладающей роли температурного фактора, наблюдается резкий переход от микроструктур, обусловленных степенью динамометаморфизма, к макрокристаллическим структурам. Этот процесс является результатом собирательной кристаллизации, причем крупные кристаллические формы почти идеально повторяются в микроструктуре кристалла. Здесь же можно наблюдать реликты первичной структуры, как это хорошо видно на репликах образца из месторождения Чулактау (см. Приложение II, табл. 1, фиг. 10). ЭМ исследования позволяют также наблюдать взаимоотношения фосфатного вещества и сопутствующих им минералов. Хорошо идентифицируются карбонатные минералы по характерным спайным сколам (см. Приложение II, табл. 1, фиг. 1, 2) и кремнистое вещество по относительно ровному рельефу на фоне резко выраженной кристаллическости фосфата. Часто можно наблюдать ультрамикровключения кубических кристаллов сульфидов и углеродистого материала, дающие ровные округлые отпечатки. Глобулы углерода (графита?) чаще всего концентрируются вдоль ребер фосфатных кристаллов (Миртов и др., 1976).

Применение сканирующего микроскопа пока еще крайне ограничено в связи с отсутствием приборов, но, несомненно, в ближайшем будущем следует ожидать резкого расширения его использования. Судя по литературным данным, снимки, сделанные в сканирующем микроскопе, обладают большей объемностью, позволяющей правильной понять пространственное размещение тех или иных структурных и текстурных элементов вещества. В ЭМ репликах фосфоритов Сейбинского месторождения, приведенных Ю. Н. Заниным (1975), только по отпечаткам граней можно догадываться, что лучики кристаллов пересекаются между собой. На снимках в сканирующем микроскопе хорошо видно объемное расположение пучков. В то же время они не дают представления о характере гранных поверхностей и менее четки. То же самое можно сказать и о снимках, приведенных Расселем и Трумэнном (1971) для австралийских фосфоритов и А. В. Ильиным с соавторами (1975) для монгольских фосфоритов. Дальнейшее развитие ЭМ исследований, на наш взгляд, должно идти в следующих направлениях:

1. Детальное изучение структурно-текстурных особенностей всех основных разновидностей фосфоритов в месторождениях различного генезиса и возраста с параллельным использованием метода реплик и изучением сколов в сканирующем микроскопе.

2. Изучение химического состава отдельных прилипших к репликам кристаллов с помощью электронного зонда для установления зависимости типоморфизма минералов от химического состава.

3. Параллельное изучение реплик и прилипших к ним минералов визуальным и методом электронографии.

Таким путем, очевидно, можно установить зависимость морфологии кристаллов фосфатного вещества от химического состава, судить об условиях фосфатообразования, о степени метаморфических преобразований, о взаимоотношении фосфатного вещества и сопутствующих ми-

нералов. Эти данные помогут глубже понять природу фосфоритов, особенности их химизма, минералогии и морфологии, что является совершенно необходимым при оценке фосфатных месторождений и поисках путей обогащения и переработки фосфоритов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бушинский Г. И. Апатит, фосфорит, вивианит. М., Изд-во АН СССР, 1952. 90 с.
- Вольфович С. А., Гриншпан Л. Б., Шехтер А. Б. Электронномикроскопическое исследование природных фосфоритов.— «Докл. АН СССР», 1952, т. 85, № 1, с. 137—140.
- Грицаенко Г. С., Рудницкая Л. С., Горшков А. И. Электронная микроскопия минералов. М., Изд-во АН СССР. 1961. 132 с.
- Занин Ю. Н. Вещественный состав фосфатносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов. Новосибирск, «Наука», 1975. 209 с.
- Ивановская А. В. Фосфориты в рифейских отложениях.— В кн.: Материалы по литологии Сибири. Новосибирск, 1971, с. 157—160. (Труды СНИИГГиМС, вып. 127).
- Ильин А. В., Ратникова Г. И., Сергеева Н. Е. О петрографических типах пластовых фосфоритов и их микроструктуре.— «Литол. и полезн. ископ.», 1975, № 1, с. 108—119.
- Костов И. Минералогия. М., «Мир», 1971. 584 с.
- Миртов Ю. В., Васильев Б. В. Парбибит, новый минерал из группы коллинсита.— «Вестник ЗСГУ и ТГУ», Томск, 1958. № 3, с. 72—75.
- Миртов Ю. В., Кротов Г. А., Симкина М. И. О применении метода реплик для изучения фосфоритов.— «Литол. и полезн. ископ.», 1967, № 3, с. 139—140.
- Миртов Ю. В., Красильникова Н. А., Чиркин А. Н. Ультрамикроструктурное строение основных типов фосфоритов.— «Литол. и полезн. ископ.», 1976, № 1, с. 109—120.
- Фекличев В. Г. Микроструктурно-морфологический анализ. М., «Наука», 1966. 202 с.
- Хворова И. В., Дмитрик А. Л. Микроструктуры кремнистых пород. М., «Наука», 1972. 48 с.
- Шмелькова Ю. Ф. Месторождения карстовых фосфоритов Алтае-Саянской складчатой области. Автореф. канд. дис. М., 1971. 25 с.
- Russell R. T., Trueman N. A. The geology of the Dushess phosphate deposits, North-western Queensland, Australia.— "Econ. geol.", 1971, vol. 66, N 8, p. 1186—1214.

*М. Э. Пылдме*

### О ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ФОСФОРИТОВ

При термическом анализе природных фосфатов недостаточное внимание обращается на методические вопросы. Опыты проводятся с разными приборами и по различной методике, что затрудняет сравнение и интерпретацию данных разных авторов (Блисковский и др., 1975; Козина и др., 1975; Гельфанд и др., 1976).

Поскольку почти все фосфориты содержат окисляющиеся примеси, то при термическом анализе очень важное значение имеют условия доступа кислорода к частицам пробы. Для выяснения подходящей методики анализа

в настоящей работе исследовано влияние формы навески, плотности образца в тигле и состава атмосферы в печи на результаты анализа. Исследования проведены на дериватографе МОМ (Будапешт) со скоростью нагрева 10°/мин; основными объектами служили фосфоритные концентраты различных месторождений

Химический состав фосфоритов

| Компонент, %                   | Месторождение |        |       |
|--------------------------------|---------------|--------|-------|
|                                | Маарду        | Тоолсе | Азери |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 31,41         | 28,20  | 26,05 |
| CaO                            | 44,75         | 40,99  | 39,54 |
| F                              | 2,99          | 2,82   | 1,94  |
| CO <sub>2</sub>                | 3,90          | 3,45   | 5,06  |
| R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2,51          | 3,50   | 5,22  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,95          | 3,34   | 4,85  |
| SO <sub>3</sub> -сульфатный    | 0,59          | 0,63   | 0,57  |
| SO <sub>3</sub> -сульфидный    | 3,70          | 5,00   | 8,09  |

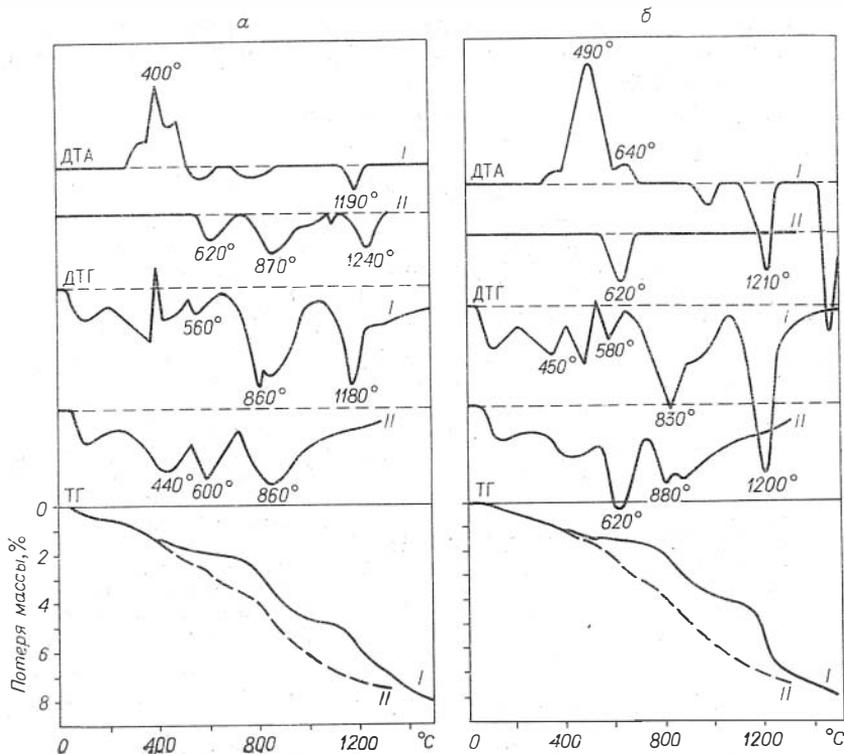


Рис. 1. Дериватограммы маардуского (а) и тоолсеского (б) фосфорита. I — в воздухе, навеска (а — 1127 и б — 1297 мг) свободно насыпана в тигле без крышки; II — в азоте, навеска (а — 2290 и б — 2474 мг) уплотнена в тигле. Чувствительности по ДТА и ДТГ — 1/3.

Эстонской ССР (см. таблицу). Опыты проведены в воздухе и в азоте, очищенном от примесей кислорода. В первом случае просасывали через печь воздух со скоростью 18—20 л/ч, а во втором подавали азот в печь 45—50 л/ч, а высасывали 10—15 л/ч. При таких условиях была обеспечена чистая атмосфера азота в печи. Дериватограммы маардуского и тоолсеского фосфорита в воздухе и в азоте значительно различаются (рис. 1). Для более четкого установления различий в потерях масс вычислено по кривым ТГ соотношение дифференциальных потерь масс через 20—40°.

Как видно из рис. 2, основные различия начинаются при температурах выше 400°C. Поскольку при этой температуре начинается разложение пирита:



и окисление сульфида железа (Paulik e. a., 1962, 1963), то вид дериватограмм связан в большей или меньшей мере с названными реакциями. Поэтому, исходя из вышеприведенного, для дальнейших исследований выбран фосфорит с относительно большим содержанием пирита (месторождение Азери).

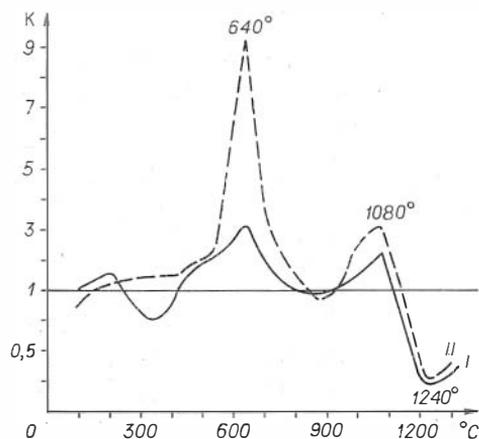


Рис. 2. Относительные потери массы: I — маардуского, II — тоолсеского фосфорита. К — потеря массы в азоте/потеря массы в воздухе.

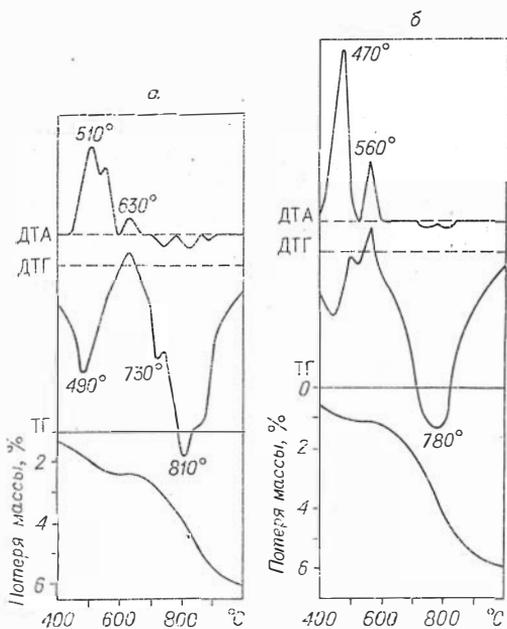


Рис. 3. Дериватограмма азерского фосфорита в воздухе.

*a* — навеска (1024 мг) свободно насыпана в тигле под крышкой; *б* — навеска (761 мг) на тарельчатом прободержателе. Чувствительности: ТГ — 50, ДТА и ДТГ 1/3.

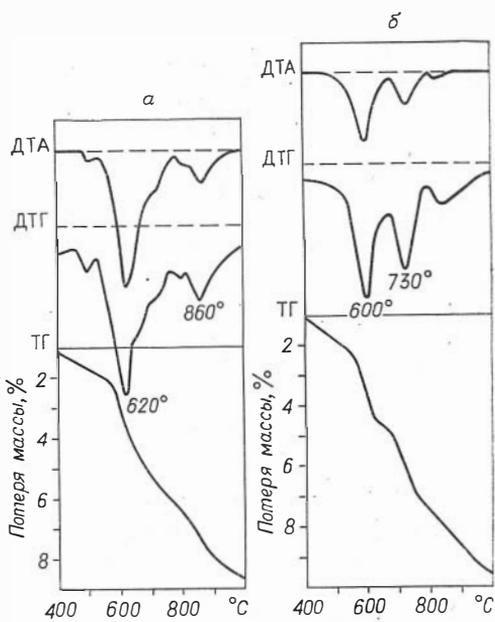


Рис. 4. Дериватограмма азерского фосфорита в азоте.

*a* — навеска (2011 мг), уплотненная в тигле под крышкой; *б* — навеска (1303 мг) на тарельчатом прободержателе. Чувствительности: ТГ — 200 (*a*) и ТГ — 100 (*б*), ДТА и ДТГ — 1/3.

На дериватограммах (рис. 3), снятых в воздухе (рис. 3), по данным литературы (Paulik e. a., 1962), первые экзоэффекты (470 и 510°) показывают горение серы, а вторые (560 и 630°) — окисление сульфида железа. При этом окисление может протекать в зависимости от его содержания в фосфорите и условий опыта по двум схемам (Paulik e. a., 1962):



Острый пик на кривых ДТГ в диапазоне 740—860° на рис. 1 и 3 показывает разложение сульфатов железа, образовавшихся из сульфида железа по схеме (3). В случае использования тарельчатого прободержателя, из-за хорошего контакта частиц FeS с воздухом, окисление происходит по схеме (2), и потеря массы от 600 до 900° связана в основном с выделением SO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> из карбонатов и фторкарбонатапатита.

На дериватограммах образцов, помещенных в тигли, в азоте (см. рис. 1, рис. 4, *a*) видна интенсивная потеря массы при 550—750°, вследствие реакции серы с компонентами фосфорита. В этом случае пик на кривой ДТГ при 1100—1300° исчезает, т. е. можно предполагать, что сера реагирует в основном с соединениями, разлагающимися в воздухе при этих температурах. С использованием тарельчатого прободержателя (рис. 4, *б*) значительная часть серы улетучивается (пик на кривой ДТГ при 600°). Часть серы все же реагирует с фосфоритом, так как в противном случае дериватограммы при температурах выше 650° на рис. 3, *б* и 4, *б* должны быть сходными.

При уплотнении навески в тигле в воздухе дериватограмма (рис. 5) схожа с дериватограммой в азоте (см. рис. 4, *a*). Окисление FeS наблюдается еще при температурах выше 900°С. Результаты термического

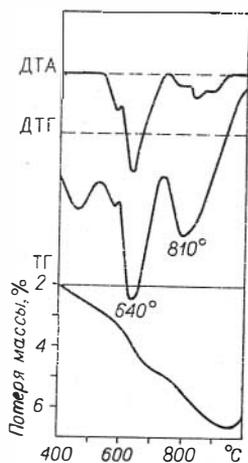


Рис. 5. Дериватограмма азерского фосфорита в воздухе. Навеска (1766 мг), уплотненная в тигле под крышкой. Чувствительности: ТГ — 100 мг, ДТА и ДТГ — 1/3.

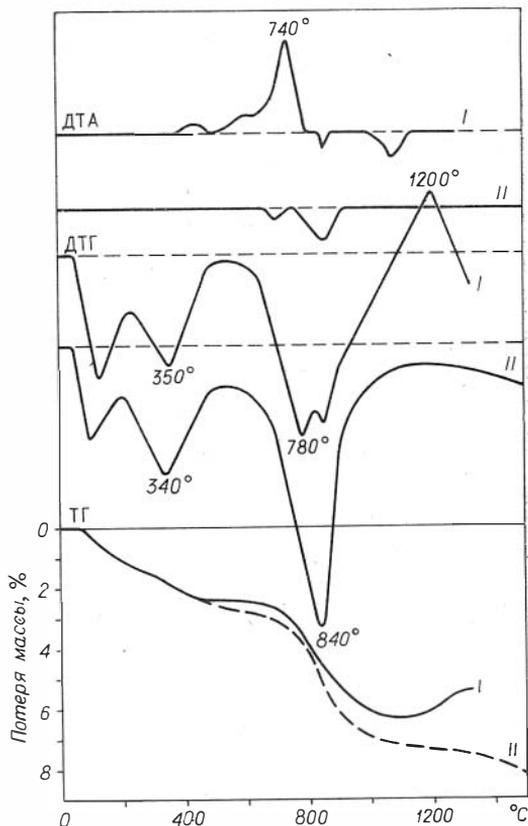


Рис. 6. Дериватограммы марокканского фосфорита в воздухе. I — навеска (1505 мг) свободно насыпана в тигле под крышкой; II — навеска (822 мг) на тарельчатом прободержателе. Чувствительности: ТГ — 100 и 50 мг, ДТА и ДТГ — 1/3.

анализа зависят от формы навески не только у фосфоритов, содержащих пирит. Так, в случае марокканского фосфорита (торговый концентрат,  $P_2O_5$  — 33,1%) при использовании тигля (рис. 6) также наблюдается прирост массы при 1100°C вследствие окисления.

Таким образом, для одной пробы азерского фосфорита получено термическим анализом пять различных дериватограмм.

В заключение можно сделать вывод, что для получения воспроизводимых и сравнимых результатов необходимо использовать образцы в виде тонкого слоя. Применение различной газовой среды создает различные возможности для исследования структуры и состава фосфоритов.

## ЛИТЕРАТУРА

Блисковский В. З., Фридман Н. Г., Кузьмина Т. С., Козлова Р. А. Термографическое исследование фосфатного вещества фосфоритов.— В кн.: Вещественный состав фосфоритных руд. М., 1975, с. 105—141. (Труды ГИГХСа, вып. 30).

Гельдфанд Т. М., Козина Т. М., Лепилина Р. Г., Султанова И. Г. Исследование фосфатного сырья методом термографии.— В кн.: Физико-химические исследования в области процессов и аппаратов в производстве фосфора и его соединений. Л., 1976, с. 10—16. (Труды ЛенНИИГипрохима, вып. 24).

Козина Т. М., Лепилина Р. Г., Султанова И. Г., Пучкова Б. Б. Исследование фосфатных руд методом ДТА и петрографии.— В кн.: Физико-химические и аналитические исследования в области производства фосфора и его соединений. Л., 1975, с. 16—22. (Труды ЛенНИИГипрохима, вып. 17).

Paulik F., Erdey L., Gal S. Derivatographische Untersuchung des Pyrits.— "Bergakademie", 1962, N 1, s. 21—24.

Paulik F., Gál S., Erdey L. Determination of the pyrites content of bauxites by thermal methods.— "Analytica Chimica Acta", 1963, v. 29, p. 381—394.

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ФОСФОРИТОВ

Фосфатные минералы фосфоритных руд являются в основном термически активными. Нагревание их сопровождается различными фазовыми превращениями — полиморфными переходами, разрушением и перестройкой кристаллической решетки, удалением летучих компонентов и т. д. Поэтому термографическим методам принадлежит важная роль в минералогических исследованиях фосфатов кальция фосфоритов.

В настоящее время мы располагаем довольно обширным экспериментальным материалом дериватографического исследования фосфатных минералов из основных групп и типов фосфоритов: желваковых, ракушечных, зернистых, микрозернистых\*.

Фосфатный материал для дериватографического исследования выделялся центрифугированием в тяжелых жидкостях (йодистый метилен, тетрабромэтан, четыреххлористый углерод) классифицированных технологических помолов руд. Чистота выделения материала контролировалась под микроскопом; примеси тонкодисперсного карбоната удалялись путем обработки 15%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Во всех образцах определено содержание основных химических компонентов.

Все термические исследования были проведены на дериватографе ОД-102 (Венгрия).

**Фосфаты желваковых фосфоритов.** Как пример фосфатов данного типа, рассмотрим минерал, выделенный из руды Вятско-Камского месторождения. Его термограмма приведена на рис. 1. На термических кривых отчетливо выражены две стадии дегидратации минерала. В интервале температур 60—240°C удаляется адсорбционная, не связанная в структуре фосфата, вода, количество которой определяется по кривой ТГ. Потеря воды в данной области температур составляет 0,67%. Выше 240°C начинается следующая дегидратация фосфата, которая заканчивается примерно к 600°C (Блисковский и др., 1975). В этом же температурном интервале фиксируется выгорание и удаление рассеянного органического вещества, с окислением которого связана экзотермическая реакция при 321°C. Содержание его в материале близко к 1,0%.

Вслед за дегидратацией фосфата начинается декарбонатизация, которая достигает наибольшей скорости при 800—900°C и заканчивается при 1000°C.

Как видно на кривой *DTA*, этот процесс сопровождается двумя неравновесными, противоположными по знаку реакциями. Первая из них — незавершенная эндотермика с температурной отметкой 645°C (удаление части  $\text{CO}_2$ ) — быстро переходит в экзотермический эффект с максимумом 764°C. Последний соответствует перестройке кристаллической решетки минерала во фторапатитовую и быстро вновь переходит в эндотермический эффект, сопровождающий продолжающееся удаление  $\text{CO}_2$ .

**Ракушечные фосфаты.** Термическое поведение кингисеппского фосфата иллюстрирует рис. 2. До 260°C из минерала выделяется адсорбционная вода, количество которой определяется по кривой ТГ в 0,72%. В интервале 260—598°C продолжается удаление более высокотемпературной воды. Потеря веса в этой температурной области составляет 1,28%. В этом же интервале происходит выгорание органического вещества, причем на него приходится 0,1—0,2%.

\* В соответствии с классификацией А. С. Соколова (1974).

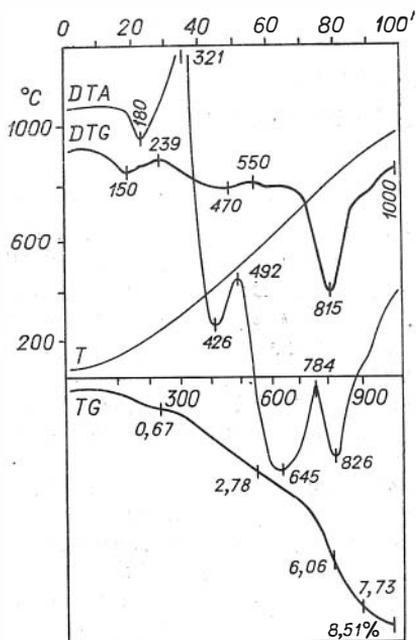


Рис. 1. Термограмма фосфата Вятско-Камского месторождения.

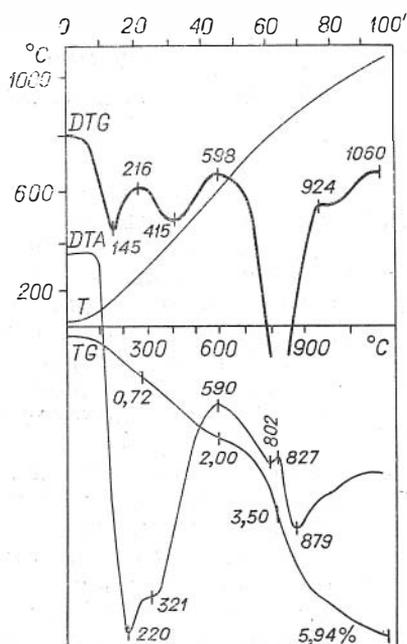


Рис. 2. Термограмма фосфата месторождения Кингисепп.

По данным химического анализа, содержание  $\text{CO}_2$  составляет 3,0%, а в температурном интервале 588—1060°C потеря веса равна 3,94%. Разница, по-видимому, приходится на какую-то из форм воды. Очевидно, остаточное количество воды удаляется в области 588—827°C.

Ранее нами в кингисеппском фосфате наблюдалась еще одна фаза дегидратации — удаление «конституционной воды II», отвечающей, по-видимому, гидроксилу в позициях фтора.

В фосфате из концентрата комбината «Фосфорит» с 2,94% обнаруживается присутствие «конституционной воды II» по отчетливому прогибу кривой *DTG* в интервале температур 485—675°C (с максимумом 538°C). Количество этой воды составляет 0,63% (Блисковский и др., 1977).

Описанный выше кингисеппский фосфат был подвергнут длительному сухому измельчению в ступке в течение 8 ч. Термограмма этого минерала (рис. 3) имеет существенные отличия от изображенной на рис. 2. Общее количество воды возрастает до 5,37%, в том числе адсорбционной — до 3,94%. Интересно, что практически вся вода удаляется к 670°C. Содержание  $\text{CO}_2$  в фосфате остается равным 3,0%, что хорошо согласуется с данными химического анализа.

**Микрозернистые фосфаты.** В фосфате Аксяя (рис. 4) удаление воды также происходит в два температурных интервала, но количество ее в каждом из них значительно меньше в сравнении с желваковыми и ракушечными фосфатами. Адсорбционная вода выделяется до 220°C (0,28%). В следующем интервале температур 220—630°C удаляется более высокотемпературная вода и выгорает органическое вещество (0,25%).

Декарбонатизация минерала происходит в интервале 630—1015°C. Содержание  $\text{CO}_2$  составляет 1,70%. Эффект перекристаллизации минерала во фторапатит из-за низкого содержания  $\text{CO}_2$  выражается на кривой *DTA* в виде слабого перегиба при 780°C.

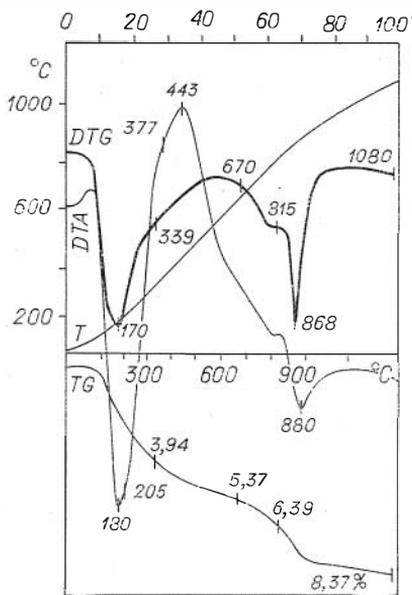


Рис. 3. Термограмма фосфата месторождения Кингисепп, сухое измельчение 8 ч.

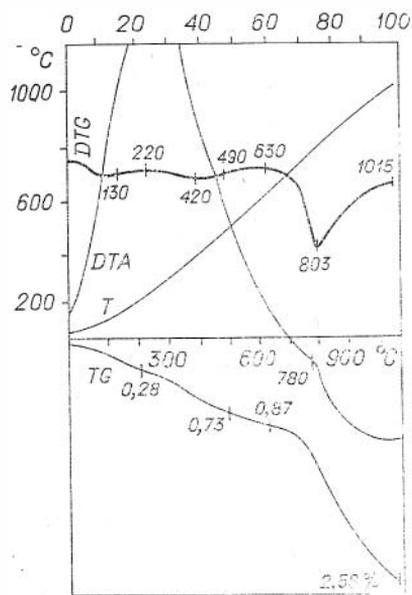


Рис. 4. Термограмма фосфата месторождения Аксай.

**Фосфаты зернистых фосфоритов.** Как отмечалось ранее (Термографическое исследование..., 1975), количество адсорбционной воды в фосфатах этой группы колеблется в пределах 0,64—1,28%.

Особняком здесь стоит фосфат месторождения Сафага (АРЕ) (рис. 5). Его дегидратация протекает в три стадии с явно выраженным этапом выделения воды (0,42%) в интервале температур 536—645°C. Декарбонатизация минерала начинается при 645°C и заканчивается к 1009°C. На долю  $\text{CO}_2$  приходится 3,32%.

В фосфате месторождения Восточное (САР) практически вся вода из минерала удаляется до 600°C (как в желваковых и микрозернистых фосфатах).

В образцах из Марокко и Акашата (Ирак) удаление  $\text{CO}_2$  из фосфата происходит в две стадии. Это связано, возможно, с наличием разных генераций фосфатов.

**Современные фосфаты со дна океана** (рис. 6) характеризуются высоким содержанием воды и другими термическими особенностями (Бликовский и др., 1975).

Адсорбционная вода в этом минерале составляет 4,48% и удаляется в пределах 80—300°C.

Экзотермический пик и отвечающая ему ступень *DTA* связаны с окислением органического вещества. Содержание его по кривой *TG* определяется в 1,04%. Удаление более высокотемпературной воды (3,36%) здесь локализовано в узком температурном интервале. Экзотермический эффект перекристаллизации фторкарбонатапатита во фторапатит практически совпадает с окончанием дегидратации. Сразу же вслед за этим удаляется основная часть  $\text{CO}_2$ . Небольшое количество  $\text{CO}_2$  удаляется в более высокотемпературной области с 922°C; причем декарбонатизация не заканчивается и при 1005°C (термографически определенное количество  $\text{CO}_2$  составляет 3,51%, а по химическим данным 4,22%).

В большинстве изученных фосфатов основная часть  $\text{CO}_2$  удаляется почти полностью при нагревании до 1000°C, содержание остаточной углекислоты не превышает 0,2—0,3 абс.%. В некоторых вторичных фос-

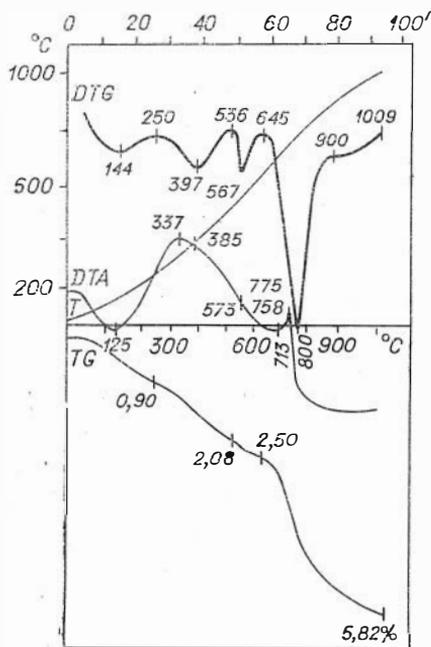


Рис. 5. Термограмма фосфата месторождения Сафага (АРЕ).

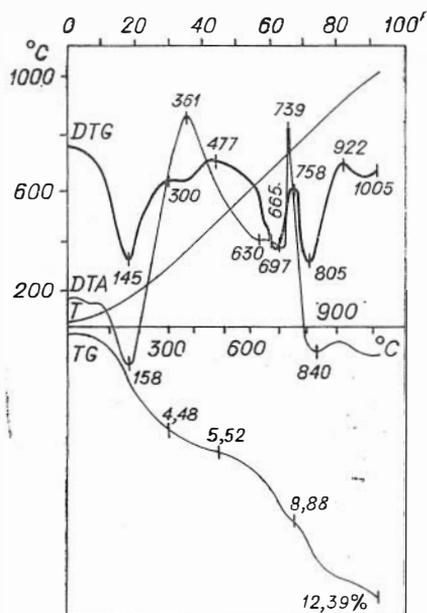


Рис. 6. Термограмма современного фосфата с шельфа Юго-Западной Африки.

фатах доля этой высокотемпературной  $\text{CO}_2$ , остающейся в структуре минерала при  $1000^\circ\text{C}$ , возрастает до 30—40 отн.%. Примером может служить вторичный фосфат месторождения Аксай. В минерале до  $1079^\circ\text{C}$  выделилось только 0,93% из 1,54%. Наибольшей термической устойчивостью отличается бесфтористый гидроксилкарбонат апатит (подолит) из Приднестровья. В нем удаление  $\text{CO}_2$  начинается лишь за пределами  $1200^\circ\text{C}$  и заканчивается к  $1500^\circ\text{C}$ , что указывает на своеобразие структурной позиции углерода в подолите.

Термический анализ фиксирует две, а в некоторых случаях три температурные стадии дегидратации. В физико-химической лаборатории ГИГХСа были сняты (под руководством Р. Г. Кнубовец) инфракрасные спектры двух образцов фосфатов, прокаленных при разных температурах для исследования природы этой воды. По мере прокаливания материала полосы валентных  $3400\text{ см}^{-1}$  и деформационных  $1640\text{ см}^{-1}$  колебаний воды в ИК-спектрах ослабевают и исчезают; линии, отвечающие колебаниям гидроксильных групп в продуктах прокалки, имеют очень слабую интенсивность. Отсюда следует, что обе стадии дегидратации связаны с молекулярной водой, причем каждой из этих стадий отвечает своя форма молекулярной воды. Первая, адсорбционная, находится на внутренней поверхности межкристаллических пор. Что же касается более высокотемпературной фазы, которая прежде называлась нами конституционной, то она, очевидно, заполняет пустоты в узлах кристаллической решетки.

В фосфатах биогенного происхождения, по всей видимости, существуют и гидроксильные группы в позициях фтора на шестерной оси кристалла. Можно утверждать, что упомянутые формы не исчерпывают всего имеющегося многообразия; выделение воды продолжается и в более высокотемпературной области.

Таким образом, при нагревании фосфатов кальция фосфоритов имеют место следующие реакции: 1. Удаление молекулярной воды.

2. Окисление и выгорание органического вещества. 3. Удаление  $\text{CO}_2$  из решетки фосфата. 4. Перестройка кристаллической решетки фторкарбонатапатита в решетку фторапатита.

Термическая характеристика фосфатов кальция относится к важнейшим их константам, отражает основные особенности их кристаллического строения и может служить важнейшим диагностическим признаком. Тот или иной температурный интервал удаления какого-либо компонента свидетельствует об определенном его структурном положении и характере связи.

#### ЛИТЕРАТУРА

Блисковский В. З., Батулин Г. Н., Кузьмина Т. С. О фосфатном веществе некоторых фосфоритов со дна океана.— «Литол. и полезн. ископ.», 1975, № 4, с. 3—9.

Блисковский В. З., Колесникова В. М., Кузьмина Т. С. О фосфатах кальция фосфоритов на севере Советской Прибалтики.— «Литол. и полезн. ископ.», 1977, № 2, с. 81—87.

Блисковский В. З., Фридман Н. Г., Кузьмина Т. С., Козлова Р. А. Термографическое исследование фосфатного вещества фосфоритов.— В кн.: Вещественный состав фосфоритных руд. М., 1975, с. 105—141. (Труды ГИГХС, вып. 30).

Соколов А. С. Литология в проблеме расширения ресурсов фосфатного сырья.— «Литол. и полезн. ископ.», 1974, № 3, с. 108—129.

*И. Г. Красильникова, С. И. Борисова*

### УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ФОСФОРИТОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Одной из характеристик измельченной горной породы может служить величина поверхности ее частиц. Различают внешнюю поверхность, включающую наружные ограничения зерен, и внутреннюю, учитывающую наличие микропор и трещин. Общая поверхность представляет собой сумму этих компонентов. Величина поверхности, приходящаяся на 1 г массы вещества, называется его удельной поверхностью.

Очевидно, что внешняя удельная поверхность породы есть функция ее плотности и степени измельчения. Если принять, что частицы породы близки по размеру и имеют простейшую форму, то величина удельной поверхности может быть определена из формулы  $S' = \frac{6 \cdot 10^{-4}}{\gamma l}$  (Грег, Синг, 1970), где  $S'$  — внешняя удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  $\gamma$  — плотность материала,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $l$  — размер частиц, см.

Учитывая, что плотность изучавшихся фосфатных пород в среднем близка к  $3 \text{ г}/\text{см}^3$ , а размеры кристаллитов, по данным электронной микроскопии (Миртов и др., 1976), составляют 1—10 мкм, величина внешней удельной поверхности соответственно может колебаться от 2 до  $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ .

В хорошо окристаллизованных разностях, где микропористости практически нет, величина общей поверхности определяется именно внешней поверхностью, которая составляет 90% и более. В таком случае величина удельной поверхности зависит главным образом от степени измельчения.

В минеральных агрегатах с хорошо развитой микропористостью основной составляющей общей поверхности является поверхность внутренняя. Значения удельной поверхности в таком случае могут достигать десятков квадратных метров на грамм.

Удельная поверхность дисперсных материалов представляет собой чрезвычайно важный технологический параметр, приобретающий особо важное значение для процессов, ход которых определяется именно суммарной площадью поверхности (катализ, флотация, кислотное разложение).

Широкое использование этого параметра в технологии привело к необходимости определения величины удельной поверхности для ряда фосфатных концентратов при изучении процессов их переработки. В работах М. А. Вейдерма (1964) приведены величины удельной поверхности для некоторых фосфатных концентратов. Причем автор указывает, что величина общей удельной поверхности в отличие от внешней не зависит от тонины помола и является характерной величиной для определенного типа руды. На основании этих данных фосфатные концентраты СССР разделяются им на три группы.

В геологических исследованиях, при литолого-минералогическом анализе пород величина удельной поверхности практически не используется, хотя логично предположить, что она может служить важной геолого-генетической характеристикой породы и слагающих ее компонентов. Данные для фосфатных концентратов, полученные М. А. Вейдермой, подтверждают закономерный интерес к возможностям использования этого параметра при решении геологических вопросов.

Нами изучена удельная поверхность для ряда фосфатных пород различного генезиса, а также для фосфатного вещества, выделенного центрифугированием в тяжелых жидкостях. Определения проводились с использованием динамического адсорбционного метода, при котором измеряется низкотемпературная адсорбция азота из смеси его с газом-носителем гелием. Количество адсорбированного газа учитывалось при помощи детектора по теплопроводности (Березкина, Элефтерова, 1967).

Образцы предварительно прогревались при 180°C в потоке инертного газа. Затем через ячейку с образцом пропусклась смесь газов гелия и азота определенной концентрации. При охлаждении ячейки с образцом жидким азотом происходит адсорбция азота на поверхности образца, в результате чего концентрация его в смеси уменьшается, что отмечается регистрирующим устройством в виде пика. После установления адсорбционного равновесия перо регистрирующего устройства возвращается в исходное состояние.

При нагревании образца до комнатной температуры азот десорбируется и его концентрация в смеси увеличивается, что вновь фиксируется регистратором в виде пика противоположного знака. Для определения объема десорбированного газа используется пик, полученный при введении известного объема азота (калибровочный пик).

Величина удельной поверхности рассчитывалась по формуле  $S_m = \frac{4,386v_m}{m}$ , где  $S_m$  — удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г;  $v_m$  — количество адсорбированного азота, мл;  $m$  — навеска образца, г; 4,386 — поверхность (м<sup>2</sup>), которую может покрыть 1 мл азота при условии монослойного заполнения.

Количество адсорбированного азота определялось по методу М. И. Темкина (1955). Точность определения составляет не менее 10% и лишь в интервале значений, меньших 1 м<sup>2</sup>/г, резко снижается.

Все измерения проводились на узком гранулометрическом классе 100—150 мкм, чтобы исключить влияние степени измельчения.

Величины удельной поверхности для фосфатного вещества из различных типов месторождений, а также характеристика исследуемого материала приведены в табл. 1. Значения удельной поверхности для фосфатного минерала колеблются от 0,  $n$  до 21,8 м<sup>2</sup>/г.

Характеристика фосфатного вещества из различных генетических типов фосфоритов

| Фосфорит                         | Месторождение             | Хим. состав, %                |                 | $S_m$ и $S_{cp}$ , м <sup>2</sup> /г |      | $\Sigma$ |
|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------------|------|----------|
|                                  |                           | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> |                                      |      |          |
| Апатит                           | Юкспор                    | 39,40                         | —               | 0,4                                  | 0,3  | 0,0005   |
| »                                | Ковдорское                | 42,46                         | —               | 0,2                                  |      |          |
| Метаморфизованный микрозернистый | Чулактау                  | 39,64                         | 0,81            | 1,0                                  | 1,0  | 0,0007   |
| Микрозернистый                   | »                         | 40,02                         | 0,67            | 1,1                                  |      |          |
| »                                | Кокджон                   | 34,01                         | 2,42            | 2,0                                  | 2,2  | 0,0008   |
| »                                | Джанатас                  | 36,36                         | 2,81            | 2,8                                  |      |          |
| »                                | »                         | 34,92                         | 2,36            | 1,8                                  |      |          |
| »                                | Куньян                    | 37,53                         | 1,81            | 4,4                                  | 0,9  |          |
| »                                | Айдахо                    | 36,61                         | 4,17            | 0,9                                  |      |          |
| Ракушечный                       | Кингисепп                 | 35,51                         | 2,53            | 4,7                                  | 4,3  | 0,0014   |
| »                                | Тоолсе                    | 33,45                         | 4,81            | 4,2                                  |      |          |
| »                                | Маарду                    | 36,43                         | 2,84            | 4,0                                  |      |          |
| Зернистый                        | Гафза                     | 34,16                         | 3,10            | 13,9                                 | 12,6 | 0,0018   |
| »                                | Мохамид                   | 35,22                         | 3,20            | 13,8                                 |      |          |
| »                                | Юсуфия                    | 34,55                         | 4,09            | 10,5                                 |      |          |
| »                                | Акашат                    | 32,23                         | 5,76            | 12,3                                 | 3,4  | 0,0013   |
| »                                | Чилисай                   | 27,34                         | 4,91            | 10,0                                 |      |          |
| Желваковый                       | »                         | 28,10                         | 5,28            | 6,6                                  | 3,4  | 0,0013   |
| »                                | Вятско-Камское            | 28,54                         | 5,67            | 21,8                                 |      |          |
| »                                | Северское                 | 28,60                         | 5,26            | 19,7                                 |      |          |
| »                                | »                         | 28,93                         | 4,83            | 18,4                                 |      |          |
| »                                | Чилисай                   | 26,26                         | 4,82            | 4,1                                  |      |          |
| »                                | Егорьевское               | 29,00                         | 5,59            | 3,0                                  |      |          |
| »                                | »                         | 30,96                         | 5,43            | 2,3                                  |      |          |
| »                                | »                         | 29,30                         | 6,11            | 4,6                                  |      |          |
| »                                | »                         | 29,30                         | 6,11            | 4,6                                  |      |          |
| »                                | Лобковичи                 | 28,00                         | 5,52            | 2,9                                  |      |          |
| Карстовый                        | Аксай                     | 36,59                         | 1,12            | 1,5                                  |      |          |
| Современный (голоцен)            | Шельф Юго-западной Африки | 33,01                         | 5,43            | 2,0                                  |      |          |
| »                                | То же                     | 31,33                         | 5,46            | 3,9                                  |      |          |
| »                                | »                         | 31,98                         | 5,12            | 2,7                                  |      |          |

Примечание.  $S_m$  — удельная поверхность в классе крупности 100—150 мкм;  $\varepsilon$  — относительное микронскажение.

Минимальные значения, меньше 1 м<sup>2</sup>/г, характерны для апатита из полнокристаллических пород Хибинского и Ковдорского массивов. Несколько большие значения, в пределах 1 м<sup>2</sup>/г, имеет фосфатное вещество из микрозернистых фосфоритов Скалистых гор (США) и метаморфически измененных микрозернистых фосфоритов месторождения Чулактау. Величина удельной поверхности для этих образцов складывается практически нацело из геометрических ограничений кристаллических зерен и близка к рассчитанной внешней поверхности для этого класса крупности.

Величина удельной поверхности фосфатного вещества месторождений бассейна Каратау и месторождения Куньян определяется геометрической поверхностью частиц, а месторождений Прибалтики, Северной Африки и Ближнего Востока — величиной внутренней поверхности.

Наибольший разброс значений величины удельной поверхности обнаруживается для фосфатного вещества желваковых фосфоритов — от 2,3 до 21,8 м<sup>2</sup>/г, т. е. для данного типа фосфоритов эта величина определяется либо геометрической поверхностью частиц, либо внутренней. Во втором случае значения удельной поверхности достигают максимальных значений для фосфатного вещества. При более детальном

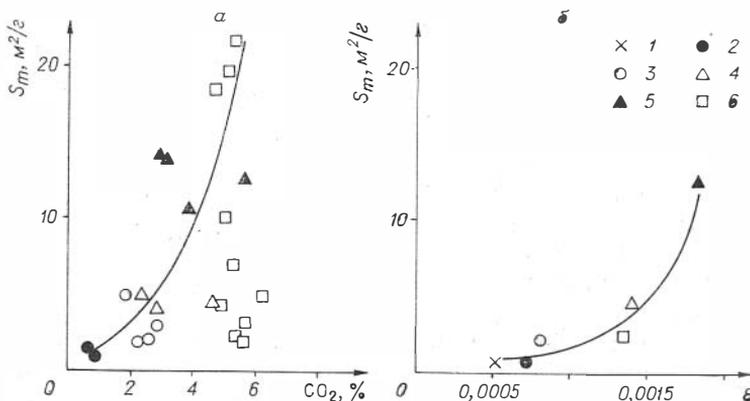
изучении образцов из желваковых фосфоритов можно прийти к выводу, что они образуют две группы, резко различающиеся величиной удельной поверхности. Прочие свойства фосфатного вещества и химический состав при этом практически не меняются. Однако некоторое возрастание показателя преломления (до 1,612) и сопоставление с величиной удельной поверхности для перекристаллизованных образцов из месторождения Аксай (1,5 м<sup>2</sup>/г) позволили предположить, что, возможно, группа с минимальными значениями затронута процессами перекристаллизации.

Интересные данные получены для современных фосфоритов, фосфатное вещество которых также имеет низкую удельную поверхность—2,0—3,9 м<sup>2</sup>/г.

Широко известно, что ряд физических особенностей фосфатного вещества, таких как показатель преломления, плотность, параметры элементарной ячейки, находятся в непосредственной зависимости от степени изоморфного замещения Р на С (Масленников, Кавицкая, 1956). Мы также пытались найти связь между содержанием СО<sub>2</sub> и величиной удельной поверхности и установили, что такая связь существует только для части образцов, причем меньшей, однако значительное их количество выпадает из такой схемы (см. рисунок, а). Особенно резко это проявляется для группы фосфатного вещества из желваковых фосфоритов с удельной поверхностью, меньшей 4 м<sup>2</sup>/г.

Попытка связать полученные данные с результатами электронно-микроскопических исследований также не дала результатов: связи между величиной кристаллитов и удельной поверхностью не обнаруживается. Например, зернистые фосфориты имеют более крупные кристаллиты по сравнению с микрозернистыми, но в то же время резко большую величину удельной поверхности.

Последние работы по определению количественной степени кристалличности (Кривоуцкая и др., 1975) позволили получить некоторые данные о совершенстве кристаллической структуры фосфатного вещества из месторождений различного генезиса. Оценка кристалличности проводится по величине относительного микроискажения ( $\epsilon$ ). Сопоставляя величины относительных микроискажений для фосфатов с результатами наших исследований, мы пришли к выводу, что существует некоторая зависимость между совершенством кристаллической структуры минерала, определяемой параметром  $\epsilon$  и величиной удельной поверхности (см. рисунок, б). Наибольшей величине относительного микроискажения для зернистых фосфоритов отвечают высокие значе-



Связь удельной поверхности фосфатного минерала с количеством СО<sub>2</sub> (а) и относительным микроискажением  $\epsilon$  (б).

1 — апатит. Тип фосфорита: 2 — метаморфизованный, 3 — микрозернистый, 4 — ракушечный, 5 — зернистый, 6 — желваковый.

Удельные поверхности некоторых групп осадочных пород, м<sup>2</sup>/г

| Группы пород | Катагенетически измененные       |  |
|--------------|----------------------------------|--|
|              | мало                             | сильно   |
| Фосфориты    | 10—15<br>(желваковые, зернистые) | 1,0—2,0<br>(микрозернистые, метаморфизованные) |
| Кремнистые   | 16—25<br>(диатомиты)             | 1,0—1,5<br>(фтаниты)                           |
| Глинистые    | 40<br>(глины)                    | 1,0—2,0<br>(аргиллиты)                         |

ния удельной поверхности ( $S_{cp} = 12,6$  м<sup>2</sup>/г). Желваковые фосфориты с низкими величинами удельной поверхности ( $S_{cp} = 3,4$  м<sup>2</sup>/г) имеют достаточно низкую величину относительного микроискажения. Несмотря на ограниченность сведений о количественной мере совершенства кристаллической структуры фосфатных минералов, нам представляется, что величина их удельной поверхности

связана именно с кристаллохимическими особенностями структуры. Помимо вышеизложенных определений для фосфатных минералов нами проведено определение удельных поверхностей для ряда фосфатных пород различного генезиса. Удельная поверхность меняется от 2 м<sup>2</sup>/г для микрозернистых пород до 10—15 м<sup>2</sup>/г для желваковых и зернистых, причем в метаморфически измененных микрозернистых породах ее величина понижается до <1 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, создается впечатление, что по мере литификации и усиления катагенетических процессов величина удельной поверхности уменьшается. Эта зависимость была проверена и для некоторых других типов пород (табл. 2). Оказалось, что для кремнистых пород в зависимости от степени катагенетических изменений величина удельной поверхности меняется от 16—25 м<sup>2</sup>/г для диатомитов до 1,0—1,5 м<sup>2</sup>/г для фтанитов. Для глинистых пород удельная поверхность составляет 40 м<sup>2</sup>/г, для аргиллитов — 1—2 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, в первом приближении величина удельной поверхности может служить количественной мерой степени литификации породы и глубины катагенетических преобразований.

## ЛИТЕРАТУРА

- Березкина Л. Г., Элефтерова Н. А. Определения удельной поверхности твердых материалов хроматографическим методом.—«Техн. и экон. инф.», М., НИИТЭХИМ, 1967, вып. 3, с. 46—51.
- Вейдерма М. А. О реакционной способности природных фосфатов.—«Труды Таллинск. политех. ин-та. Сер. А», 1964, № 210, с. 305—314.
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., «Мир», 1970. 407 с.
- Кривоуцкая Л. М., Григорьева Т. Н., Занин Ю. Н. Исследование микроискажений структуры апатитов различного генезиса методом рентгеновского анализа.—«Труды ИГиГ СО АН СССР», 1975, вып. 271, с. 63—68.
- Масленников Б. М., Кавицкая Ф. А. О фосфатном веществе фосфоритов.—«Докл. АН СССР», 1956, т. 109, № 5, с. 990—993.
- Миртов Ю. В., Красильникова Н. А., Чиркин А. Н. Ультрамикрокристаллическое строение основных типов фосфоритов.—«Литол. и полезн. ископ.», 1976, № 1, с. 109—120.
- Темкин М. И. Вычисление величины поверхности по данным адсорбции паров.—«Физ. химия», 1955, т. 29, № 9, с. 1610—1613.

## ПЛОТНОСТЬ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ФОСФОРИТОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Плотность относится к числу наиболее информативных параметров минералов и тесно связана с их составом, кристаллохимическими особенностями и условиями образования (Бонштедт-Куплетская, 1951; Ильинский, 1975). С этой точки зрения несомненный интерес представляют исследования апатитоподобных фосфатов кальция из месторождений фосфоритов различных генетических типов.

Теоретически рассчитанная плотность фторапатитов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 = 3,199 \text{ г/см}^3$  (McCConnell, 1973). Измерения плотности чистых фторапатитов дают результаты, близкие к расчетным; имеющиеся отклонения обычно связываются либо с изоморфными замещениями в структуре, либо с наличием механических примесей. Первую из этих причин легко учесть теоретически, исходя из формулы

$$\rho = K \frac{M}{V}, \quad (1)$$

где  $M$  — молекулярный вес вещества,  $V$  — объем элементарной ячейки,  $K$  — коэффициент, учитывающий число Авогадро и количество формульных единиц (Костов, 1971).

Отсюда следует, что плотность минерала будет возрастать при изоморфном замещении одних ионов другими, имеющими больший молекулярный вес (при сохранении или меньшем увеличении объема элементарной ячейки). Например, плотность хибинских апатитов, по нашим и опубликованным данным (Химические анализы..., 1970; Дудкин, 1972), часто достигает  $3,25 \text{ г/см}^3$  и более, что несомненно связано с вхождением в структуру значительных количеств стронция и редких земель вместо кальция.

В кальциевых фосфатах фосфоритовых месторождений основную роль играют анионные замещения, прежде всего, фосфора углеродом ( $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ ). Фосфаты с таким типом замещения образуют непрерывный изоморфный ряд фторкарбонатапатитов (франколитов) с максимальным замещением 1,5 атомов фосфора (McClellan, Lehr, 1969; Блисковский, 1976).

Рассмотрим, каким образом изоморфизм указанного типа должен отражаться на плотностных характеристиках минералов. Молекулярный вес фторапатита равен 1008,64. Замена одного тетраэдра  $\text{PO}_4^{3-}$  (М. В. 94,975) на группу  $\text{CO}_3^{2-}$  (М. В. 60,011) должна была бы уменьшить плотность вещества примерно на 3,4% при условии постоянства объема ячейки. Однако замена фосфора на углерод закономерно уменьшает параметр  $a$  (параметр  $c$  остается при этом практически неизменным) (McClellan, Lehr, 1969), а следовательно, и объем элементарной ячейки апатита: для фторапатита  $a = 9,37 \text{ \AA}$ , для курскита (фторкарбонатапатита с 1,5 атомами углерода) —  $9,32\text{--}9,33 \text{ \AA}$ . Следовательно, изменение плотности должно быть еще меньшим, чем названная выше цифра в 3,4%.

Если принять точку зрения Н. В. Белова (1939) о замещении тетраэдра  $\text{PO}_4^{3-}$  группой  $\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$  (М. В. 77) или  $\text{CO}_3\text{F}^{3-}$  (М. В. 77), то уменьшение плотности составит около 1,7%, а с учетом изменения объема ячейки оно будет менее 1% от первоначальной величины  $3,199 \text{ г/см}^3$ .

Имеющиеся в литературе сведения о плотности франколитов не-многочисленны и довольно противоречивы. Так, Д. Макконелл (Mc Connell, 1973), отмечая взаимозависимость физических свойств и состава франколитов, приводит для их плотности пределы колебаний 3,12—3,18 г/см<sup>3</sup>.

Согласно Г. И. Бушинскому (1956), плотность фторкарбонатапатитов зависит от числа групп  $\text{CO}_3^{2-}$  в элементарной ячейке следующим образом: при 1,2 групп  $\text{CO}_3^{2-}$  она равна 2,95—3,00 г/см<sup>3</sup>, при 0,8 групп — 3,11 г/см<sup>3</sup>.

В работе А. И. Смирнова (1972) по результатам центрифугирования фосфоритовых руд в тяжелых жидкостях рассчитана плотность нескольких десятков образцов франколитов и изображена ее зависимость от отношения  $\text{CO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ . По данным этого автора, наименьшая

Результаты изучения фторкарбонатапатитов из различных фосфоритов

| Фосфорит           | № образ-ца     | Месторождение                           | Содержание, %                                |                 | CO <sub>2</sub><br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Колич. групп $\frac{2}{\text{CO}_3}$ | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Отклонения от расчетного, % |      |
|--------------------|----------------|---|--|-----------------|--|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------|
|                    |                |   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                | CO <sub>2</sub> |  |                                      |                              |                             |      |
| Первично-осадочный | Микрозернистый | 1                                       | Белкинское                                   | 39,60           | 0,56   | 0,01                                 | 0,13                         | 3,125                       | 1,96 |
|                    |                | 2                                       | Чулак-Тау                                    | 36,70           | 0,67   | 0,02                                 | 0,17                         | 3,126                       | 1,86 |
|                    |                | 3                                       | Хубсугул (МНР)                               | 37,00           | 1,08   | 0,03                                 | 0,27                         | 3,128                       | 1,58 |
|                    |                | 4                                       | Аксай  | 34,80           | 1,33   | 0,04                                 | 0,35                         | 3,106                       | 2,17 |
|                    |                | 5                                       | Джанатас                                     | 38,20           | 1,74   | 0,05                                 | 0,41                         | 3,096                       | 2,29 |
|                    | Зернистый      | 6                                       | Восточное (Сирия)                            | 35,30           | 2,41   | 0,07                                 | 0,60                         | 3,040                       | 3,47 |
|                    |                | 7                                       | Гулиобское                                   | 32,60           | 2,53   | 0,08                                 | 0,67                         | 3,058                       | 2,81 |
|                    |                | 8                                       | Мохамид (АРЕ)                                | 31,90           | 2,64   | 0,08                                 | 0,71                         | 3,043                       | 3,21 |
|                    |                | 9                                       | Юсуфия (Марокко)                             | 33,70           | 3,10   | 0,09                                 | 0,78                         | 2,988                       | 4,73 |
|                    |                | 10                                      | Дакхла (АРЕ)                                 | 32,44           | 3,15   | 0,10                                 | 0,81                         | 2,978                       | 4,97 |
|                    |                | 11                                      | Мардин (Турция)                              | 33,40           | 3,55   | 0,11                                 | 0,88                         | 2,950                       | 5,65 |
|                    |                | 12                                      | Акашат (Ирак)                                | 32,15           | 5,13   | 0,16                                 | 1,23                         | 2,957                       | 4,43 |
|                    | Желваковый     | 13                                      | Вятско-Камское (фосфатизированная древесина) | 29,15           | 5,27   | 0,18                                 | 1,36                         | 2,891                       | 8,27 |
|                    |                | 14                                      | Вятско-Камское                               | 29,85           | 5,74   | 0,19                                 | 1,42                         | 2,904                       | 4,75 |
|                    |                | 15                                      | Актюбинское                                  | 28,60           | 5,40   | 0,19                                 | 1,40                         | 2,883                       | 6,19 |
|                    |                | 16                                      | »  | 27,05           | 4,52   | 0,17                                 | 1,27                         | 2,936                       | 4,22 |
|                    |                | 17                                      | Егорьевское (фосфатизированная древесина)    | 31,90           | 5,30   | 0,17                                 | 1,27                         | 2,948                       | 3,85 |
|                    |                | 18                                      | Егорьевское                                  | 29,00           | 5,59   | 0,19                                 | 1,42                         | 2,903                       | 5,52 |
|                    | 19             | » (портландский горизонт)               | 27,90  | 6,25            | 0,22   | 1,59                                 | 2,877                        | 5,76                        |      |
| Ракушечный         | 20             | Маарду                                  | 35,70  | 2,59            | 0,07   | 0,63                                 | 3,047                        | 3,25                        |      |
|                    | 21             | Кингисепп                               | 36,80  | 3,34            | 0,09   | 0,77                                 | 3,059                        | 2,56                        |      |
| Вторичный          | 22             | Телекское                               | 38,90  | 1,22            | 0,03   | 0,29                                 | 3,117                        | 1,89                        |      |
|                    | 23             | Аксай                                   | 38,00  | 1,55            | 0,04   | 0,37                                 | 3,103                        | 2,14                        |      |
|                    | 24             | Мтавари                                 | 33,00  | 4,16            | 0,13   | 1,02                                 | 3,013                        | 3,31                        |      |
|                    | 25             | Сейбинское                              | 33,73  | 4,36            | 0,13   | 1,04                                 | 2,995                        | 3,81                        |      |
| Океанический       | 26             | Тихий океан (третичный)                 | 32,10  | 3,84            | 0,12   | 0,97                                 | 3,046                        | 1,66                        |      |
|                    | 27             | Шельф Намибии (миоцен — плиоцен)        | 26,65  | 3,54            | 0,13   | 1,06                                 | 2,932                        | 4,98                        |      |
|                    | 28             | Шельф юго-западной Африки (современный) | 31,40  | 4,80            | 0,15   | 1,19                                 | 2,789                        | 9,81                        |      |
|                    | 29             | Подолія (подолит)                       | 36,80  | 4,00            | 0,11   |                                      | 3,060                        |                             |      |

плотность свойственна фосфатам желваковых фосфоритов ( $2,83—2,97 \text{ г/см}^3$ ), наибольшая — микрозернистым ( $3,08—3,17 \text{ г/см}^3$ ).

Нами измерена плотность 29 образцов фосфатов из месторождений фосфоритов различного типа. Материал для исследований выделялся центрифугированием измельченной руды в тяжелых органических жидкостях, от следов которых затем отмывался этиловым спиртом и ацетоном. Окончательное освобождение от примесей карбонатов достигалось обработкой полученных фракций 15%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или 2%-ным цитратом аммония. Чистота изучаемых минералов контролировалась под микроскопом в иммерсионных препаратах. Во всех полученных мономинеральных фракциях определялось содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CO}_2$  (см. таблицу).

Плотность фосфатов измерялась термоградиентным методом на приборе ТГП-1. Этот метод позволяет с большой точностью анализировать малые количества вещества. Кроме величины средней плотности термоградиентным методом можно изучать распределение зерен вещества по плотности, получая дополнительную (иногда не менее важную, чем плотность) информацию о минерале и условиях его образования.

Измерения проводились в смесях тяжелых органических жидкостей методом с двумя эталонными реперами (Кац, 1966; Кац, Симанович, 1974). По результатам измерений рассчитывалась средняя плотность образцов. Объем и цели работы не позволяют остановиться на других полученных этим методом данных.

Результаты измерений и расчетов приведены в таблице; на рис. 1 представлены гистограммы распределения по плотности некоторых из проанализированных образцов.

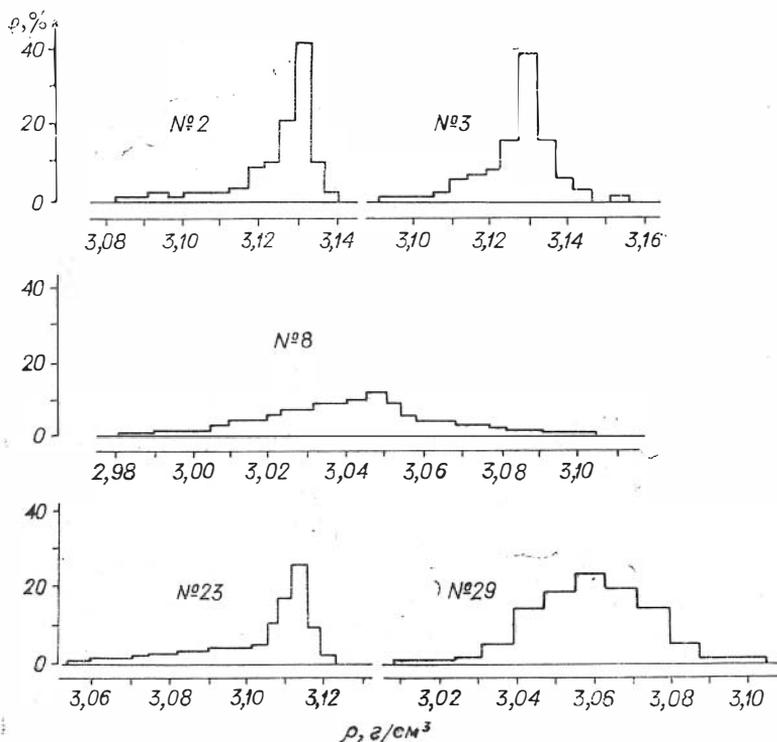


Рис. 1. Гистограммы распределения по плотности фосфатного вещества (№ 2, 3, 8, 23, 29 — номера образцов в таблице). φ — относительное количество зерен.

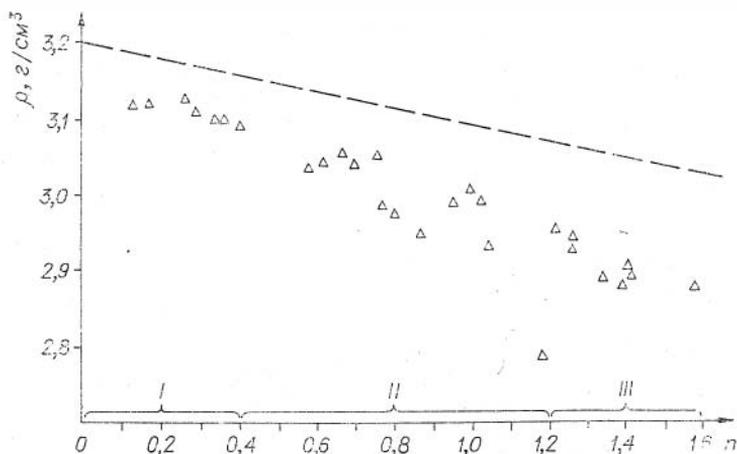


Рис. 2. График зависимости плотности ( $\rho$ ) франколитов от числа групп  $\text{CO}_3^{2-}$  в ячейке ( $n$ ).

Фосфаты: I —  $n=0-0,4$  — микрзернистые; II —  $n=0,4-1,2$  — зернистые и ракушняковые; III —  $n=1,2-1,6$  — желваковые.

Из таблицы видно, что наибольшей плотностью обладают фосфаты из микрзернистых фосфоритов (3,10—3,13 г/см<sup>3</sup>), наименьшей — фосфаты желваковых фосфоритов (2,86—2,94 г/см<sup>3</sup>). Фосфаты зернистых и ракушечниковых фосфоритов имеют промежуточные значения плотности (2,95—3,08 г/см<sup>3</sup>). От микрзернистых к зернистым и к желваковым фосфоритам увеличивается содержание  $\text{CO}_2$  в фосфатах и соответственно отношение  $\text{CO}_2$  к  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Вторичные фосфаты имеют плотность, величина которой находится в общем соответствии с содержанием в минерале  $\text{CO}_2$ ; интервал колебаний значений плотности вторичных фосфатов широк.

Наименьшую плотность из всех имеет образец современного океанического фосфата — 2,789 г/см<sup>3</sup>.

На рис. 2 средние значения плотности изображены как функция степени замещения P на C в решетке минерала. Пунктиром здесь показана теоретически ожидаемая зависимость, рассчитанная по формуле (1), где  $M=1008,64+n$  (М. В.  $\text{CO}_3^{2-}$  — М. В.  $\text{PO}_4^{3-}$ ) = 1008,64 —  $n34,964$ ,  $n$  — количество групп  $\text{CO}_3^{2-}$  в элементарной ячейке;  $V=a^2c \times \sin 60^\circ \text{ \AA}^3$ ,  $a=9,3842-0,0737n+0,0214n^2$ ,  $\text{ \AA}$ ,  $c=6,88 \text{ \AA}$ ;  $K=\frac{Z}{N} = 1,6502$ ,  $Z$  — число формульных единиц,  $N$  — число Авогадро (Костов, 1971; McClellan, Lehg, 1969). С увеличением степени замещения фосфора углеродом от 0 до 1,5 атомов плотность франколитов должна уменьшаться от 3,199 до 3,040 г/см<sup>3</sup>.

Реально наблюдаемая зависимость плотности фосфатов кальция от содержания в них углерода несколько отличается от теоретической. С увеличением количества  $\text{CO}^-$  плотность минералов действительно уменьшается, но значительно сильнее, чем это ожидается по расчетам. При этом, чем большее количество углерода находится в структуре фосфата, тем на большую величину отклоняется реально наблюдаемая плотность от теоретической.

Так, в образцах микрзернистых фосфоритов (см. таблицу, 1—5) углеродом замещается до 0,4 групп  $\text{PO}_4^{3-}$  в ячейке минерала; отклонение наблюдаемой плотности от расчетной составляет 1,5—2,5% (см. таблицу и рис. 2).

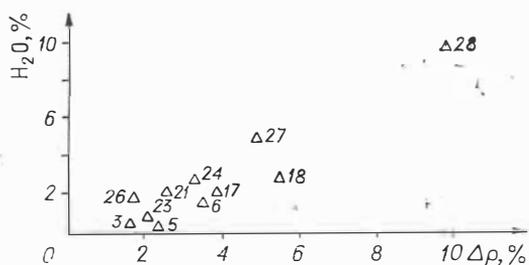


Рис. 3. Зависимость  $\Delta\rho$  (отклонений наблюдаемых значений плотности от расчетной) от содержания воды в некоторых франколитах (цифрами обозначены номера образцов в таблице).

В фосфатах из зернистых ракушечных фосфоритов (от 0,45 до 1,2 атомов углерода на ячейку) отклонение плотности достигает 3—5% (см. таблицу, 6—12 и 19, 20). Плотность желваковых фосфатов (см. таблицу, 13—18), содержащих в ячейке более 1,3 групп  $CO_3^{2-}$ , отклоняется от теоретической на 4—8%.

Наибольшее отклонение наблюдаемой плотности от расчетной происходит в образце современного океанического фосфата (см. таблицу, 27) — на 9,8% при 1,19 атомах углерода в ячейке.

Таким образом, наблюдаемое уменьшение плотности фторкарбонат-апатитов с увеличением содержания в них углерода происходит гораздо быстрее, чем можно ожидать, исходя из теоретических расчетов. Следовательно, на величину плотности кроме количества углерода в ячейке влияют, и достаточно интенсивно, еще и другие факторы.

Можно легко установить, что в образцах фосфатов, содержащих не более 10% примесей других минералов (главным образом глауконита), величина плотности слабо зависит от этих примесей. Нами изучались образцы, содержащие 93—95%, а обычно более, фосфатов кальция (остальное вещество представлено в основном тонкодисперсным глауконитом, гидрослюдами, пиритом), т. е. на наблюдаемое отклонение плотности изучаемых образцов имеющиеся в них механические примеси заметно повлиять не могут.

При замещении тетраэдров  $PO_4^{3-}$  на группы  $CO_3^{2-}$  для сохранения электронейтральности структуры необходима компенсация положительных зарядов. Одним из способов такой компенсации может быть образование апатитоподобного фосфата с дефицитом кальция и формулой  $Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(CO_3)_nF_2$ . Наличие дефицита кальция во франколитах подтверждают работы ряда исследователей (Смирнов, 1972; McConnell, 1973).

Возникновение дефектной структуры способствует вхождению в нее молекул воды; поэтому с увеличением содержания  $CO_2$  в фосфатах одновременно возрастает дефицит кальция и может увеличиваться содержание воды.

Очевидно, что дефицит кальция при сохранении структуры приводит к уменьшению молекулярного веса фосфатов и тем самым к уменьшению их плотности.

Влияние воды на плотность фосфатов отчетливо видно на примере современного океанического фосфата (см. таблицу, 27). По морфологии и химизму он близко стоит к фосфатам желваковых фосфоритов, отличаясь от них аномально высоким содержанием воды (около 10%); плотность его значительно ниже, чем у других фосфатов этого типа (2,79 г/см<sup>3</sup>,  $\Delta\rho=9,8\%$ ).

В некоторых образцах фосфатов было определено содержание воды. График на рис. 3 наглядно показывает, что влияние воды в фосфатах кальция на их плотность достаточно велико.

## ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Об изоморфных замещениях в группе апатита.— «Докл. АН СССР», 1939, т. 22, № 2, с. 90—93.
- Блисковский В. З. О курските и франколите.— «Литол. и полезн. ископ.», 1976, № 3, с. 75—84.
- Бонштедт-Куплетская Э. М. Определение удельного веса минералов. М., Изд-во АН СССР, 1951. 128 с.
- Бушинский Г. И. Фосфаты кальция фосфоритов.— В кн.: Вопросы геологии агрономических руд. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 49—64.
- Васильева З. В. Минералогические особенности и химический состав апатита.— В кн.: Апатиты. М., «Наука», 1968, с. 31—56.
- Дудкин О. Б. Типоморфные особенности апатита, сфена, титаномагнетита щелочных интрузий Кольского полуострова.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., «Недра», 1972, с. 223—227.
- Ильинский Г. А. Определение плотности минералов. Л., «Недра», 1975. 119 с.
- Кац М. Я. Новые методы исследования минералов в гравитационном поле. М., «Наука», 1966. 162 с.
- Кац М. Я., Симанович И. М. Кварц кристаллических горных пород. М., «Наука», 1974. 188 с.
- Костов И. Минералогия. М., «Мир», 1971. 584 с.
- Смирнов А. И. Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М., «Недра», 1972. 196 с.
- Химические анализы минералов Кольского полуострова. Сб. анализов. Апатиты. 1970. 508 с.
- McClellan G. H., Lehr J. R. Crystal chemical investigation of nat. apatites.— «Amer. Miner.», 1969, v. 54, N 9—10, p. 1374—1391.
- McConnell D. Apatite, its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences. Wien — New — York, Springer — Verlag, 1973. 111 p.

*А. М. Вахрамеев, Ю. Н. Занин*

### ВОДОСОДЕРЖАЩИЕ ГРУППИРОВКИ В АПАТИТАХ ПО ДАННЫМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ИХ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Для кристаллической решетки апатитов характерны вариации состава в очень широких пределах, что связано с различиями условий их образования. Одно из проявлений этого свойства — внедрение  $\text{OH}_n$ -группировок в структуру апатита. Определение состава  $\text{OH}_n$ -группировок, их количества и расположения в решетке является одной из важных и до конца не решенных проблем. Положение гидроксильных  $\text{OH}$ -групп на оси шестого порядка в магматических апатитах изучено методом ЯМР Р. Г. Кнубовец и С. П. Габудой (1975).

Кроме  $\text{OH}$ -групп на оси  $6_z$  в структуре апатита предполагается наличие гидроксила в составе радикалов  $\text{CO}_3\text{OH}$ , замещающих ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ . Идея такой замены была впервые выдвинута И. Д. Борнеман-Старынкевич (1938), развивалась ею совместно с Н. В. Беловым (Борнеман-Старынкевич, Белов, 1940, 1953). В настоящее время эта концепция разделяется многими исследователями. Ряд авторов придерживается представлений о вхождении в апатит молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Так, Дж. Дэна с соавторами (1954) приводят следующую формулу карбонатапатита:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Л. Эймс (Ames, 1959) дает такие формулы полученного им искусственного карбонатапатита:  $[\text{Ca}_{9,01}\text{Na}_{1,12}] [(\text{PO}_4)_{5,26}(\text{CO}_3)_{1,68}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2,0}$  и  $[\text{Ca}_{9,35}\text{Na}_{1,07}] [(\text{PO}_4)_{5,46}(\text{CO}_3)_{1,36}] [(\text{OH})_{0,67}(\text{H}_2\text{O})_{1,33}]$ .

М. Ф. Литл и Ф. С. Касциани (Little, Casciani, 1966), изучавшие природу воды в апатите зубной эмали методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и термического анализа, пришли к выводу о присутствии в исследованном материале трех типов воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Один из этих типов удаляется при  $100^\circ\text{C}$  и обменивается с  $\text{D}_2\text{O}$ ; эта вода неструктурная. Два других вида структурные. Первый из них удаляется при  $100$ — $900^\circ\text{C}$  и замещает, по данным указанных авторов, позиции

Са и Р. Вода второго вида удаляется при температуре выше  $900^{\circ}\text{C}$  и находится в позициях гидроксила: присутствие последнего в исследованном материале отрицается. Замещение  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}$  и  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}$  допускается Д. Макконнеллом (McConnell, 1973; и др.), так же как и  $\text{H}_4\text{O}_4 \rightarrow \text{PO}_4$ . Наконец, рядом авторов предполагается существование ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  (Kühl, Nebergall, 1965; Berry, 1967; и др.).

В. З. Блисковский (1979) также обосновывает замещение типа  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}$  в карбонатсодержащих апатитах. В данной работе методом ЯМР проведены исследования состава  $\text{OH}_n$ -группировок, количественных соотношений между водородсодержащими группами и их связь с условиями формирования и физико-химическими свойствами природных апатитов. Изучены магматические апатиты ряда массивов европейской части СССР и Сибири, метаморфический апатит Слюдянки, апатит морских платформенных желваковых и ракушняковых фосфоритов Восточно-Европейской платформы, зернистых фосфоритов Флориды, микрочернистых (пластовых) фосфоритов Каратау и некоторых других регионов, а также гипергенных (островных) фосфоритов. Основные компоненты их химического состава приведены в таблице.

Апатиты магматических пород и фосфоритов изучались по выделенному из породы концентрату апатитовых минералов; для исследования гипергенных фосфоритов подбирались наиболее чистые их разновидности, практически мономинеральные или близкие к ним. По составу материал подбирался таким образом, чтобы характеризовать как различные по составу разновидности апатита (от гидроксил- до фтор-apatита и от практически бескарбонатных до высококарбонатных), так и различные их генетические группы: магматические, метаморфические, осадочные — прошедшие и не прошедшие катагенез.

Спектры записывались на модифицированном спектрометре ядерного магнитного резонанса РЯ-2301 с автодинным датчиком сигналов в магнитном поле  $H_0 = 7,5$  кГс. Глубина модуляции на частоте  $\nu_m = 180$  Гц не превышала  $H_m = 0,6$  Гс и не приводила к видимым искажениям формы спектральных линий.

Анализ ширины и формы спектральных линий ЯМР  $^1\text{H}$  позволяет установить химическую индивидуальность  $\text{OH}_n$ -группировок, входящих в состав исследуемых апатитов (Porte, Gutowsky, Boggs, 1962). В качестве примера на рис. 1 приведен спектр ЯМР  $^1\text{H}$  поликристаллического образца  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который состоит из двух линий. Линия 1 имеет ширину и форму, характерную для молекул воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), жестко связанных с решеткой; линия 2 соответствует атомам водорода (аналогично проявляют себя в спектрах ЯМР гидроксильные группы  $\text{OH}$ ).

Относительное содержание молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и гидроксильных групп в каждом образце оценивалось сравнением интенсивностей сигналов ЯМР  $^1\text{H}$  от молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$  между собой и с сигналом от стандартного вещества.

Поскольку ширина линий, соответствующих молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ - и  $\text{OH}$ -групп, не изменялась от образца к образцу, а спектры ЯМР записывались от одинаковых навесок исследуемого материала, можно полагать, что содержание молекул  $\text{H}_2\text{O}$ - и  $\text{OH}$ -групп в относительных единицах соответствует истинному в исследуемом ряду природных апатитов.

В качестве стандарта использовался капилляр со слабым раствором ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$ ), который помещался в специальную катушку. Катушка стандарта последовательно соединялась с катушкой образца и размещалась близко к краю полюсных наконечников магнита, что обеспечивало сдвиг центров тяжести спектров ЯМР  $^1\text{H}$  образца и стандарта и, следовательно, их четкое разделение.

По спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  исследованные образцы разбиваются на несколько групп.

Сравнительная характеристика интенсивности ЯМР-спектров OH- и H<sub>2</sub>O-групп в апатитах фосфоритов и магматических пород

| Группа | фосфорит  | Образец   | Содержание основных компонентов |       |                 |         |                               |                              | Примерное содержание по интенсивности спектров ЯМР |  |
|--------|---|-----------|---------------------------------|-------|-----------------|---------|-------------------------------|------------------------------|--|--|
|        |   |           | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | CaO   | CO <sub>2</sub> | F       | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | OH                           | H <sub>2</sub> O                                   |  |
| I      | Островные (о. Рождества и Науру)  | OP-1      | 38,00                           | 51,68 | 2,53            | 0,23    | 2,30                          | Большое                      | Меньше, чем OH                                     |  |
|        |   | A20/12—14 | 39,50                           | 52,79 | 1,99            | 1,00    | 1,91                          |                              |  |  |
|        |   | OP-194    | 39,00                           | 49,82 | 2,32            | 1,50    | 2,80                          |                              |  |  |
|        |   | 4752      | 38,60                           | 53,04 | 4,01            | He обн. | 1,90                          |                              |  |  |
|        |   | 4753      | 38,15                           | 53,35 | 1,78            | 2,52    | 1,00                          |                              |  |  |
| II     | Ракушечные (Прибалтика)   | 4514-1    | 33,90                           | 49,67 | 4,26            | 2,75    | He опр.                       | Много меньше, чем в группе I | Как в группе I                                     |  |
|        |   | 4529      | 37,00                           | 51,51 | 5,32            | 2,80    | 2,54                          |                              |  |  |
|        |   | 4534      | 37,00                           | 51,28 | 4,79            | 2,80    | 2,48                          |                              |  |  |
|        |   |           |                                 |       |                 |         |                               |                              |  |  |
| III    | (Зернистые) (Флорида)   | 4754      | 34,00                           | 50,86 | 3,19            | 3,00    | 3,11                          | Меньше, чем в группе II      | Больше, чем в группе II                            |  |
|        |   | 4758      | —                               | —     | —               | —       | —                             |                              |  |  |
|        |   | 4759      | —                               | —     | —               | —       | —                             |                              |  |  |
|        |   | 4760      | 34,00                           | 50,36 | 3,72            | 2,80    | 3,58                          |                              |  |  |
| IV     | Желваковые (конкреционные) (Русская платформа)                              | 4595      | 29,00                           | 46,43 | 5,59            | 2,80    | 4,00                          | Как в группе III             | Больше, чем в группе III                           |  |
|        |   | 4655      | 29,00                           | 47,12 | 6,17            | 2,80    | 4,27                          |                              |  |  |
|        |   | 4658      | 32,50                           | 47,35 | 4,89            | 2,80    | 4,56                          |                              |  |  |
|        |   | 4665      | 33,25                           | 48,97 | 5,64            | 2,80    | 4,27                          |                              |  |  |
|        |   | 4666      | 29,3                            | 45,78 | 3,99            | 2,70    | 4,32                          |                              |  |  |
|        |   | 4668      | 28,75                           | 45,28 | 5,85            | 2,80    | 4,66                          |                              |  |  |
| V      | Зернистые (Северная Каролина)   | 4755      | 31,50                           | 48,05 | 5,32            | 2,60    | 5,23                          | Как в группе III             | Очень мало   |  |
|        |   |           |                                 |       |                 |         |                               |                              |  |  |
| VI     | Магматические (Хибинь, Ковдор, Ыраас) и метаморфические (Сло-дянка) апатиты | 4893 *    | 32,50                           | 47,42 | 3,62            | 2,80    | 1,82                          | Различное                    | Отсутствует  |  |
|        |   | 4901      | 29,00                           | 41,16 | 1,60            | 2,40    | 1,00                          |                              |  |  |
|        |   | 4906      | 37,50                           | 53,13 | 2,39            | 2,80    | 1,00                          |                              |  |  |
|        |   | 4910      | 36,00                           | 51,74 | 2,39            | 2,90    | 1,44                          |                              |  |  |

\* Образец с примесью доломита. Аналитик П. А. Сердюкова.

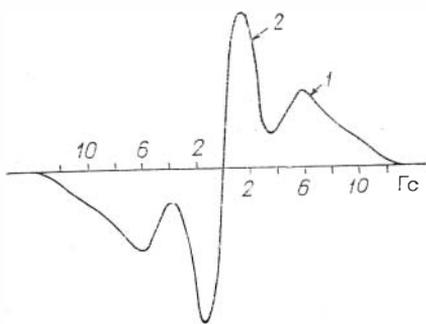


Рис. 1. Спектральная линия ЯМР  $^1\text{H}$  в поликристаллическом  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

1 — линия молекулярной воды —  $\text{H}_2\text{O}$  и 2 — атомов водорода.

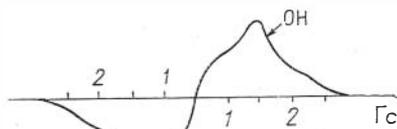


Рис. 2. Спектральная линия ЯМР  $^1\text{H}$  метаморфического апатита (Слюдянка), записанная при  $T = -120^\circ\text{C}$ .

Все исследованные магматические (Хибины, Ковдор, Браас) и метаморфические (Слюдянка) апатиты являются гидроксилфторапатитами с разным соотношением гидроксила и фтора и имеют форму линии ЯМР  $^1\text{H}$ , изображенную на рис. 2. Ширина и форма спектральной линии хорошо согласуется с представлением о статистическом замещении на оси шестого порядка части атомов фтора гидроксильными группами. В этой группе апатитов не обнаружено воды в молекулярной форме  $\text{H}_2\text{O}$ .

Низкофтористые апатиты островных фосфоритов — даллиты и близкие к ним (см. таблицу, обр. ОР-1, ОР-194, А20/12—14, 4753, 4752) имеют самое большое содержание гидроксильных групп из всех исследованных апатитов и незначительное количество воды в молекулярном виде (по сравнению с  $\text{OH}$ -группами) (рис. 3).

В высокофтористых апатитах морских фосфоритов наблюдается связь между содержанием, по данным химического анализа, общей воды в структуре ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) и отчасти  $\text{CO}_2$ , с одной стороны, и молекулярной водой, по данным ЯМР, — с другой. Наиболее высокое содержание структурной молекулярной воды (рис. 4) обнаружено в апатитах желваковых фосфоритов Восточно-Европейской платформы и зернистых фосфоритов Северной Каролины, которые характеризуются самым высоким из всех типов фосфоритов содержанием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}^+$  (см. таблицу). Более низкое содержание молекулярной структурной воды имеют ракушечные фосфориты Прибалтики и зернистые («галечные») фосфориты формации Боун-Велли Флориды. Наконец, еще более низкое со-

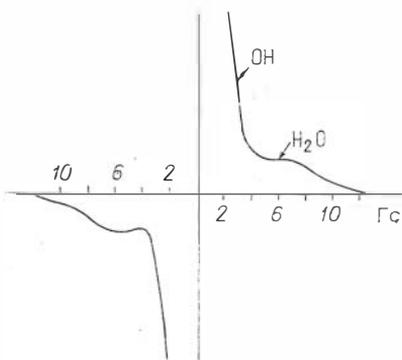


Рис. 3. Спектральная линия ЯМР  $^1\text{H}$  низкофтористого апатита (обр. ОР-1) массивных фосфоритов о. Рождества, записанная при  $T = -120^\circ\text{C}$ .

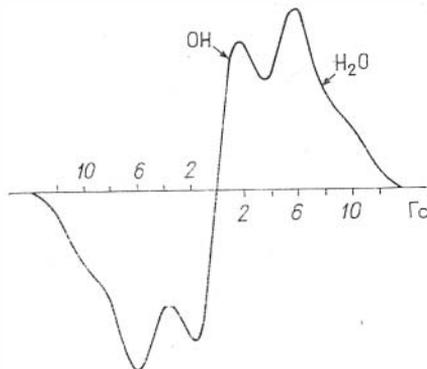


Рис. 4. Спектральная линия ЯМР  $^1\text{H}$  апатита высокофтористого высококарбонатного фосфорита (обр. 4755) Северной Каролины с высоким содержанием воды.

держание молекулярной воды имеют апатиты фосфоритов Каратау, Скалистых гор (США), Куньяна (Китай), претерпевших катагенез (рис. 5), в которых и по данным химического анализа минимальное для морских фосфоритов содержание  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}^+$ .

К сожалению, исследование поликристаллических образцов не дает возможности установить места локализации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в решетке апатитов. Однако сам факт присутствия молекул  $\text{H}_2\text{O}$  не может не сказаться на таком важном параметре, как энергия решетки, от величины которой зависят многие физико-химические свойства твердых тел.

Из исследований кристаллогидратов известно, что мольный объем, приходящийся на молекулу воды, растет пропорционально квадрату числа молекул воды, входящих в решетку. Например, в гидратированных соединениях сульфатов металлов группы марганца мольный объем на молекулу воды увеличивается с  $11 \text{ см}^3$  в моногидрате до  $18 \text{ см}^3$  в пентагидрате (Hammett, 1939). Это означает, что с увеличением содержания воды кристаллическая решетка становится более рыхлой и, следовательно, менее стабильной.

Одним из факторов, определяющих агрономическую эффективность природных фосфатов, является их растворимость. Существуют различные взгляды на природу растворимости апатита. В частности, была высказана точка зрения о решающем влиянии на растворимость тонкой кристаллической структуры фосфата (Занин, Кривоуцкая, 1977). Последняя определяется во многом, несомненно, изоморфными примесями в минерале. В этом аспекте распространенными (и в значительной степени верными) являются представления о влиянии на растворимость апатита изоморфной примеси в нем карбонат-иона. Но в равной степени можно говорить и о влиянии на растворимость структурной молекулярной воды.

Наиболее легко лимонно-растворимые желваковые фосфориты Восточно-Европейской платформы и зернистые фосфориты Северной Каролины характеризуются самым высоким содержанием молекулярной воды; плохо растворимые, прошедшие катагенез — низким ее содержанием. Наиболее трудно растворимые магматические апатиты молекулярной воды в структуре не содержат. Очевидно, изоморфная примесь молекулярной воды в решетке апатита влияет и на совершенство его кристаллической структуры. Апатиты с высокой степенью совершенства кристаллической структуры (Занин, Кривоуцкая, 1977) характеризуются низким содержанием молекулярной воды (apatиты фосфоритов, претерпевших катагенез) или ее отсутствием (магматические и метаморфические апатиты); с низкой степенью совершенства структуры — высоким содержанием структурной молекулярной воды.

**Выводы.** 1. В апатитах морских и некоторых гипергенных фосфоритов методом ЯМР установлено присутствие воды в форме  $\text{H}_2\text{O}$  наряду с гидроксидом. При этом содержание гидроксидов в апатитах изученных групп морских фосфоритов примерно одинаково (кроме ракушечных фосфоритов Прибалтики, где оно повышено, что согласуется с литературными данными), и вариации содержания общей воды в них ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ), определенной аналитически, связаны именно с изменением содержания молекулярной структурной воды. 2. В высокофтористых морских фосфоритах устанавливается

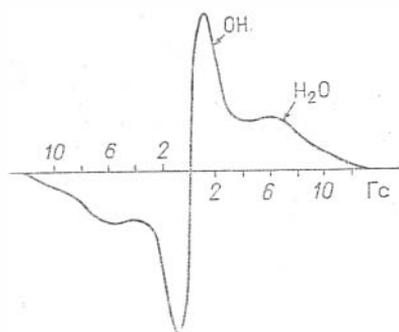


Рис. 5. Спектральная линия ЯМР  $^1\text{H}$  микрозернистого фосфорита (обр. 4906) Каратау, претерпевшего катагенез, высокофтористого, относительно низкокарбонатного, с общим низким содержанием воды.

определенное соотношение между молекулярной водой в структуре апатита и содержаниями общей воды ( $H_2O^+$ ) и  $CO_2$ , а именно, наибольшее количество молекулярной воды характерно для высококарбонатных фосфоритов, содержащих максимальное для природных апатитов количество общей воды в структуре. 3. В магматических и метаморфических апатитах структурная молекулярная вода не обнаружена. 4. В апатитах фосфоритов, претерпевших катагенез, содержание структурной молекулярной воды резко уменьшается. 5. Наблюдается связь между содержанием молекулярной воды в структуре морских фосфоритов с их растворимостью, т. е. количество молекулярной воды определяет агрономические свойства апатитов. 6. Содержание молекулярной воды в апатитах морских фосфоритов оказывает влияние наряду с другими факторами на их тонкую кристаллическую структуру.

## ЛИТЕРАТУРА

- Блисковский В. З.** Минералогическая природа фосфатов кальция фосфоритов.— В кн.: Вещественный состав фосфоритов, Новосибирск, «Наука», 1979, с. 16—37.
- Борнеман-Старынкевич И. Д.** О некоторых изоморфных замещениях в апатите.— «Докл. АН СССР», 1938, т. 19, № 4, с. 255—257.
- Борнеман-Старынкевич И. Д., Белов Н. В.** Об изоморфных замещениях в карбонатапатите.— «Докл. АН СССР», 1940, т. 26, № 8, с. 811—813.
- Борнеман-Старынкевич И. Д., Белов Н. В.** О карбонатапатитах.— «Докл. АН СССР», 1953, т. 90, № 1, с. 89—92.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К.** Система минералогии. Т. II, полугом 2. М., ИЛ, 1954. 589 с.
- Занин Ю. Н., Кривоуцкая Л. М., Вахрамеев А. М., Гусев Г. М., Лемна Н. М., Лундин А. Г., Лобов А. Г., Ряпосов А. П., Ушаков Г. Д., Юсупов Т. С.** Преобразователь состава и структуры фосфатов кальция фосфоритов в процессе катагенеза и выветривания и влияние этих преобразований на растворимость.— В кн.: Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 37—46.
- Занин Ю. Н., Кривоуцкая Л. М.** Тонкая кристаллическая структура апатитового вещества фосфоритов и ее геологическая интерпретация.— «Литол. и полезн. ископ.», 1977, № 3, с. 78—93.
- Кнубовец Р. Г., Габуда С. П.** Исследование изоморфного замещения фтора на гидроксильную группу в апатитах методом ядерного магнитного резонанса.— В кн.: Физика апатита. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 110—112.
- Ames L. L.** The Genesis of Carbonate Apatites.— “Economic Geology”, 1959, v. 54, N 5, p. 829—841.
- Berry E. E.** The structure and composition of some calcium deficient apatites. I, II — “I. Jnorg. Nucl. Chem.”, 1967, v. 29, N 2, p. 317—327, N 7, p. 1585—1590.
- Hammel F.** Contribution a l'etude des sulfates de la serie magnesienne.— “Ann. Chim.”, 1939, N 11, Mars, p. 247—358.
- Kühl G., Nebergall W. H.** Hydrogenophosphat und Carbonatapatite.— “Z. anorg. allg. Chem.”, 1963, Bd. 324, N 5—6, S. 313—320.
- Little M. F., Casciani F. S.** The nature of water in sound human enamel. A. Preliminary Study.— “Archs oral Biol.”, 1966, v. 11, p. 565—571.
- McConnell D.** Apatite, its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences. Wien — New-York, Springer-Verlag, 1973. 111 p.
- Porte A. L., Gutowsky H. S., Boggs J. E.** Proton Magnetic Resonance Studies of Polycrystalline Uranium Oxide Hydrates. I.  $UO_3 \cdot 2H_2O$ .— “J. of Chem. Phys.”, 1962, v. 36, N 7, p. 16—95.

*М. А. Беляков*

## РАДИОАКТИВНОСТЬ ФОСФОРИТОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕЕ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА

Радиоактивность фосфоритов обусловлена тремя составляющими: урано-радиевой, ториевой и калиевой (Анчевский и др., 1966; Суярова и др., 1971; Акиндинов и др., 1969). Обычно основной вклад в радиоактивность вносится ураново-радиевой составляющей.

Цель нашей работы — сопоставить радиоактивность фосфоритов различных месторождений, определить вклад отдельных составляющих радиоактивности и их корреляционные связи, исследовать возможность использования радиоактивности в условиях производства.

Исследования проводились на пробах литологических разностей фосфоритов, руды и продуктов обогащения Кингисеппского, Маардуского, Егорьевского, Вятско-Камского и Чилисайского месторождений.

Радиометрические измерения проб выполнялись на четырехканальном анализаторе типа *NP-424* (Венгрия) со сцинтилляционным кристаллом  $\text{NaJ(Tl)}$  размером  $70 \times 50$  мм. Вес пробы 450 г, время измерения 1000 с. Определялось содержание урана, тория и калия. Были выведены уравнения для определения этих элементов по характерному для них излучению, измеряемому в трех каналах. В урановом канале измерялось излучение с энергией более 0,5 МэВ, в ториевом от 2,42 до 2,8 МэВ, в калиевом от 1,28 до 1,6 МэВ.

На рис. 1 приведены результаты определения содержания урана и показана его зависимость от содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Точность радиометрического анализа элементов, определенная как средняя квадратичная ошибка измерений, составляет (усл. ед.) 1,8U, 2,8Th и 0,4%  $\text{K}_2\text{O}$ . Коэффициенты корреляции зависимостей (см. рис. 1) составляет около 0,9. Все графики на рисунке имеют практически идентичный разброс

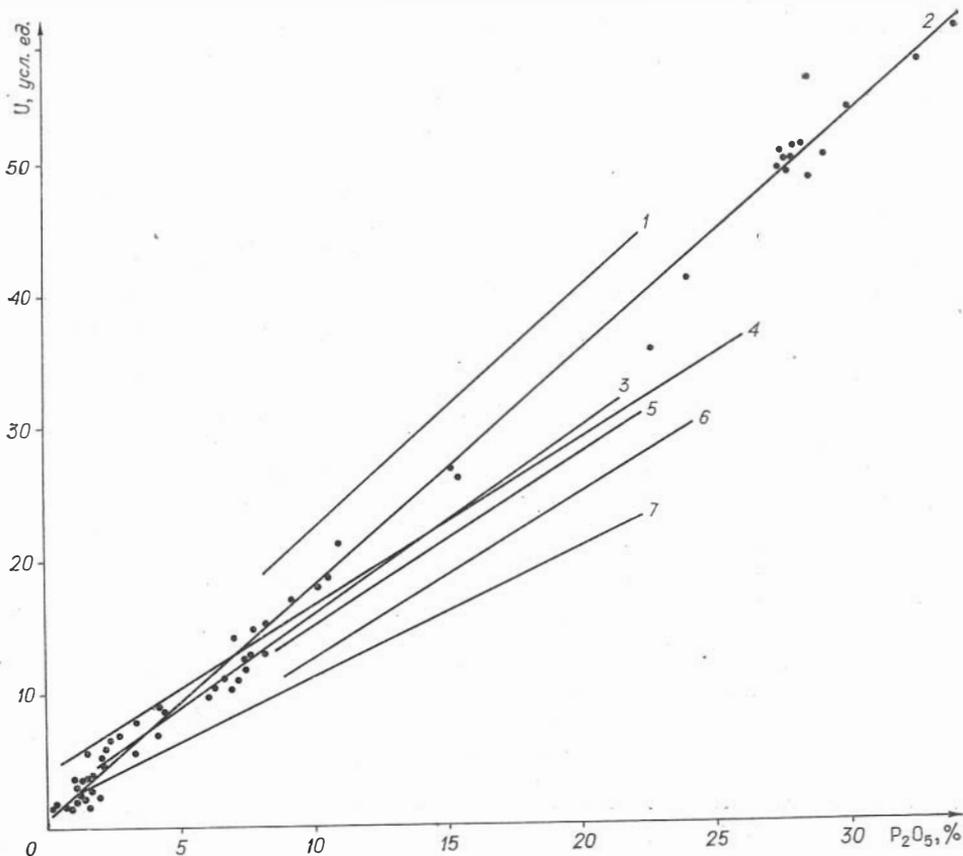


Рис. 1. Зависимость содержания урана от содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфоритах различных месторождений и продуктах их обогащения.

1, 5 — Егорьевское (нижний и верхний фосфолы соответственно); 2 — Кингисеппское, Чилисайское, Егорьевское (руда и продукты обогащения); 4 — Маарду; 3—7 — Верхне-Камское (верхний и нижний фосфолы соответственно), 6 — то же (руда, продукты обогащения).

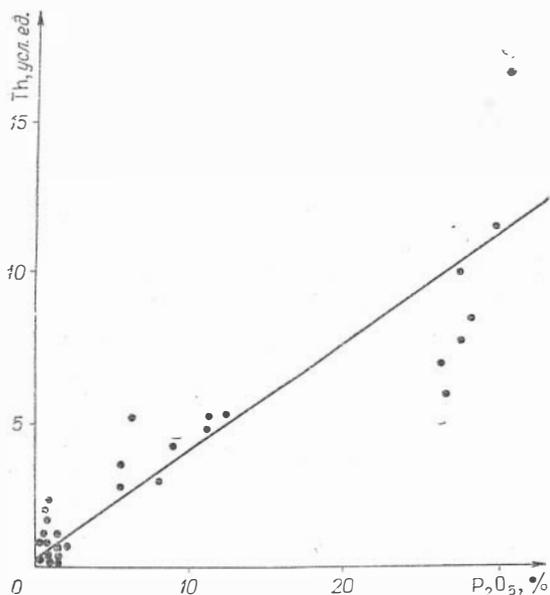


Рис. 2. Зависимость содержания тория от содержания  $P_2O_5$  в фосфоритах и продуктах обогащения Кингисеппского месторождения.

точек, по которым они построены. Поэтому, чтобы не перегружать рисунок, разброс точек показан на примере проб Кингисеппского месторождения. Для ракушняковых фосфоритов Кингисеппского и Маардуского месторождений и желваковых фосфоритов Чилисайского месторождения имеет место единая корреляционная зависимость для всей фосфоритоносной толщи и продуктов обогащения. Кингисеппское и Маардуское месторождения представлены пробами, характеризующими литологические различия фосфоритов (средне-, мелко-, разноразмерные пески) и продукты обогащения (руда, слив классификатора, концентрат, мука, хвосты флотации). Из графиков можно сделать вывод, что для Кингисеппского месторождения уран практически полностью связан с фосфатным веществом. Для Маардуского месторождения часть урана обусловлена сопутствующими минералами и породами. Например, радиоактивность диктинемового сланца составляет 10 усл. ед. и более. Содержание сланца в руде и продуктах обогащения усреднено и практически незначительно, поэтому пробы образцов диктинемового сланца не учитывались при построении графика корреляционной зависимости.

Фосфорсодержащий пласт Вятско-Камского и Егорьевского месторождений по отношению к содержанию урана целесообразно дифференцировать на верхний и нижний слой.

На Вятско-Камском месторождении верхний слой состоит из желваковых фосфоритов (основа продуктивного слоя) и перекрывающего глауконита, нижний — из ауцелового слоя и подстилающих глин, которые часто имеют повышенное содержание фосфатного вещества. Верхний слой характеризуется большей удельной радиоактивностью.

Напротив, на Егорьевском месторождении большую удельную радиоактивность имеет нижний слой. Здесь нижним фосслоем является Нижневолжский продуктивный горизонт. Аналогично большую удельную радиоактивность имеют фосфориты нижнего продуктивного фосслоя Полпинского месторождения (Беляков и др., 1977). Для Егорьевского месторождения прослеживается некоторое увеличение удельной радиоактивности по простиранию в северном направлении. Данные по измерению проб руды и продуктов обогащения (эфелей, кеков, слива классификатора, концентратов, муки, хвостов флотации) представляют собой усредненный материал и поэтому занимают на рисунке промежуточное значение между графиками верхнего и нижнего фосслоев. Вследствие усреднения для некоторых видов продуктов обогащения имеет место очень высокая степень корреляции между содержанием  $P_2O_5$  и ураном, дающая возможность выполнять радиометрический анализ  $P_2O_5$  с точностью, не уступающей химическому анализу.

В желваковых фосфоритах исследованных месторождений калий и торий содержатся в сопутствующих породах и не имеют прямой корреляционной связи с фосфором.

Для ракушняковых фосфоритов Кингисеппского месторождения наблюдается корреляционная связь между содержанием  $P_2O_5$  и торием с коэффициентами корреляции 0,83 (рис. 2). Содержание калия в ракушняковых фосфоритах незначительно и находится за пределами чувствительности радиометрического метода.

Можно сделать вывод, что для Кингисеппского месторождения существует тесная корреляционная связь между суммарной естественной радиоактивностью и содержанием  $P_2O_5$ . Для Маардуского месторождения этот вопрос не выяснен.

Использование суммарной радиоактивности для определения  $P_2O_5$  имеет большое практическое значение, так как селективное определение урана связано с использованием сравнительно сложной аппаратуры, измеряющей излучения в нескольких каналах, требует значительного времени измерения и осложнено расчетами с введением пересчетных коэффициентов, что само по себе вносит погрешность определений.

Эти недостатки исключаются, если измерять суммарную радиоактивность. В первую очередь это может быть использовано для фосфоритов Кингисеппского месторождения, подтверждением чего является внедренный в 1968 г. на производственном объединении «Фосфорит» радиометрический метод анализа  $P_2O_5$  в хвостах флотации и в сливе классификатора (руде).

На производственном объединении ежегодно выполняется около 30 000 анализов с точностью, удовлетворяющей требованиям производства ( $\pm 0,2$  и  $\pm 0,4$  абс. %  $P_2O_5$  соответственно).

Метод определения  $P_2O_5$  по суммарной радиоактивности применим в некоторых случаях и для анализа желваковых фосфоритов. Это стало возможно на основании изучения вещественного и элементарного состава фосфоритов и энергетических характеристик излучения радиоактивных элементов.

Сравнительно незначительные содержания в фосфоритах тория и калия позволяют выбрать энергетическую область измерения излучения, отличающуюся большой статистической точностью определения урана. Такой является область с энергией более 0,1 МэВ. Чувствительность измерения  $P_2O_5$  в этой области показана в таблице. Время измерения бралось равным 1000 с. Чувствительность измерения урана 1250 имп. на 1 усл. ед. U, влияние тория 580 имп., калия — 900 имп., соответственно на 1 усл. ед. Th и 1%  $K_2O$ .

Чувствительность измерения  $P_2O_5$

| Месторождение  | Продукт                   | Чувствительность измерения, имп. на 1% $P_2O_5$ |
|----------------|---------------------------|---|
| Кингисеппское  | Руда, продукты обогащения | 2250  |
| Чилисайское    | »                         | 2250  |
| Егорьевское    | »                         | 2250  |
| »              | Нижний фосслой            | 2500  |
| »              | Верхний фосслой           | 1750  |
| Маардуское     | Руда, продукты обогащения | 1700  |
| Вятско-Камское | Верхний фосслой           | 1730  |
| »              | Нижний фосслой            | 1500  |
| »              | Руда, продукты обогащения | 1650  |

Высокая чувствительность измерений позволяет повысить экспрессность определений и довести время измерений до 300 с.

Для руды и продуктов обогащения Кингисеппского, Маардуского, Чилисайского и Егорьевского месторождений содержание тория и калия изменяется от 0 до 7 усл. ед. Th и от 0 до 4%  $K_2O$ . Для каждого отдельного вида продукта область колебаний этих элементов сужается до 2 усл. ед. Th и до 1%  $K_2O$  (от среднего значения). Таким образом, ошибка, вносимая калием, составляет от 0,35 до 0,5%, торием — от 0,25 до 0,35%  $P_2O_5$ .

Для фосфоритов Вятско-Камского месторождения и продуктов их обогащения характерно содержание тория от 0 до 30 усл. ед. Th. В руде и отдельных продуктах обогащения колебание содержания тория составляет от 5 до 8 усл. ед. Th от среднего значения, т. е. максимальная ошибка, вносимая торием, может составить 1,5%  $P_2O_5$ , что находится в пределах точности анализа  $P_2O_5$  по корреляции с ураном, определенным гамма-спектроскопическим методом.

На основании определения  $P_2O_5$  по корреляции с суммарной радиоактивностью стало возможным разработать и внедрить в производство непрерывный контроль качества руды и продуктов обогащения в потоке (Беляков и др., 1974).

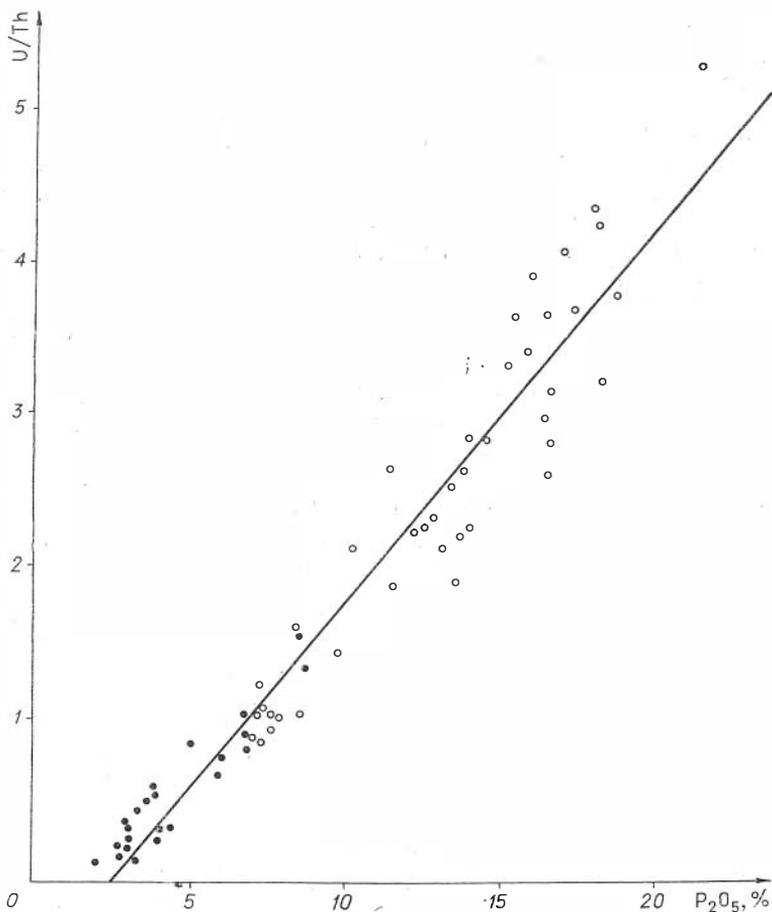


Рис. 3. Зависимость урано-ториевого отношения от содержания  $P_2O_5$  в фосфоритах и сопутствующих породах Вятско-Камского месторождения.

Помимо контроля содержания основного компонента, радиоактивность фосфоритов может быть использована для определения в руде и продуктах обогащения сопутствующих пород, мешающих технологическому процессу. Если уран является мерой содержания фосфатного вещества, то торий и калий могут быть использованы для определения сопутствующих пород.

На рис. 3 показана зависимость урано-ториевого отношения от содержания  $P_2O_5$  для фосфоритов и продуктов обогащения Вятско-Камского рудника. Для проб глины и глауконита значения отношения находятся в пределах от 0,1 до 1,5, а для фосруды от 1,0 до 6, причем для образцов руды с одинаковым содержанием  $P_2O_5$  и урана наблюдается изменение величины урано-ториевого отношения от 2,7 до 4,15. Можно предположить, что величина отношения свидетельствует о разубоживании фосфатного вещества глинами и глауконитами, присутствие которых осложняет технологический процесс обогащения.

**Выводы.** 1. Исследовано содержание урана, тория и калия в различных месторождениях фосфоритов. Показаны корреляционные связи между содержанием урана и фосфора.

2. Установлена возможность определения в фосфоритах  $P_2O_5$  по корреляции с суммарной радиоактивностью.

3. Показана возможность оценки в фосфоритной руде и продуктах их обогащения содержания сопутствующих пород.

#### ЛИТЕРАТУРА

Акиндинов В. А., Беляков М. А., Лейпунская Д. И., Рудык Ю. М. Применение радиометрического метода определения  $P_2O_5$  для анализа продуктов обогащения фосфатной руды Кингисеппского месторождения.—«Промышленность горнохимического сырья и природных солей» (Инф. бюл.), 1969, вып. 2, с. 160—165.

Анчевский Э. В., Беляков М. А., Лейпунская Д. И., Рудык Ю. М., Соколов Г. В. Определение содержания фосфора методом спектрометрического гамма-каротажа.—«Разведка и охрана недр», 1966, № 10, с. 40—43.

Беляков М. А., Акиндинов В. Э., Анчевский Э. В., Терентьев Э. П. Непрерывный радиометрический метод определения  $P_2O_5$  в фосфоритных рудах.—«Хим. промышленность», 1974, № 6, с. 48—53.

Беляков М. А., Беренштейн М. А., Старцев В. К. Радиометрический контроль содержания  $P_2O_5$  в фосфоритах Полпинского месторождения.—«Хим. промышленность», 1977, № 7, с. 45—46.

Суярова О. В., Халдеев О. Д., Ильин М. Ф., Кошелев И. П. Радиоактивное опробование фосфоритов.— В кн: Геофизические поиски рудных месторождений. Т. II. Алма-Ата, 1971, с. 101—108.

*В. А. Фролов, Ю. М. Рудык*

### РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ФОСФАТО- И АПАТИТОНОСНЫХ ПОРОДАХ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА И СИБИРИ

Фосфато- и апатитоносные породы, как правило, характеризуются естественной радиоактивностью. Эта специфическая особенность пород требует детального изучения распределений радиоактивных элементов. Эти исследования могут оказаться весьма ценными при решении ряда

геологических задач, что возможно проиллюстрировать на примерах месторождений фосфоритов Дальнего Востока и апатитов Южной Якутии.

Фосфоритоносные породы Удско-Селемджинского междуречья на Дальнем Востоке приурочены к туорскому ярусу верхнего кембрия. Они представлены в основном фосфатсодержащими кварцитами, реже неяснозернистыми и ракушечниковыми фосфоритами, которые залегают в основании туорского яруса. Минеральный состав фосфоритовых руд ( $P_2O_5 \geq 5\%$ ) весьма прост — это фосфат и кварц, находящиеся в различных соотношениях друг с другом (Фролов, 1972), и лишь в фосфоритах присутствует примесь (до 15—20%) доломита и гидрослюд. Существенную роль в открытии фосфоритовых пород в рассматриваемом районе сыграла их радиоактивность. Эта особенность широко используется при поисково-разведочных работах.

Для уточнения природы радиоактивности фосфоритов из протолок, а также из элювиальных образований, развитых на фосфоритах, были отмыты шлихи. Их изучение показало, что радиоактивные элементы строго приурочены к порообразующим минералам. Эти минералы — фосфат, кварц, доломит, гидрослюды — были исследованы с помощью реакторного нейтронно-активационного анализа. В результате установлено, что радиоактивным является только фосфатное вещество. Природа радиоактивности — урановая, причем отмечается строгая прямо пропорциональная зависимость между количествами урана и фосфора (Рудык и др., 1975). На  $f$ -радиограммах треки урана оказались равномерно размещенными по всей площади фосфатных обособлений.

Дальнейшее изучение характера распределения урана и тория проводилось гамма-спектрометрическим методом. Для этой цели из основных месторождений и фосфоритопроявлений района были отобраны 350 проб, которые включили все известные минерально-структурные разновидности фосфоритовых руд. В экспериментальных работах использовался сцинтилляционный спектрометр с детектором гамма-излучений  $NaI(Tl)$  размером  $150 \times 150$  мм (с колодцем). Показания урана и тория снимались анализатором в экспериментальной области гамма-спектра, соответственно 1,6—2,4 и 2,4—3,0 МэВ. Этими работами были выявлены две группы фосфатноносных пород с различным содержанием  $U(Ra)$  на единицу фосфатного вещества (Фролов, Рудык, 1973), представленные фосфатсодержащими кварцитами и фосфоритами. Наиболее радиоактивными оказались фосфориты, залегающие в подошве туорского яруса. Степень радиоактивности вверх по разрезу постепенно падает. Однако возможно выделить в толще пород туорского яруса несколько стратифицированных уровней, которым соответствуют прямые линейные зависимости между фосфором и ураном с коэффициентом корреляции более 0,9.

Гамма-спектрометрическим методом установлено, что радиоактивность нефосфатной минеральной примеси крайне низка, а природа ее — ториевая. Очень высокие (10—15) урано-ториевые отношения характерны для фосфатноносных пород, что контрастно выделяет их от вмещающих осадочных пород, а также магматических образований района.

Равномерное распределение треков урана по фосфатному веществу на  $f$ -радиографиях и тесные корреляционные связи последнего с фосфором приводят к мысли о том, что уран должен входить в решетку фосфатного минерала. Однако наличие стратифицированных уровней и закономерное уменьшение количества урана вверх по разрезу позволяет отдать предпочтение сорбционной природе урана в фосфате. По-видимому, такое предположение в известной степени подтверждается и наличием значительных скоплений остатков раковин брахиопод в фосфоритах нижнего уровня и общим преобладанием в рассматриваемых породах закисного железа над окисным. Указанные факты свидетельствуют о восстановительной среде осадконакопления, которая явилась естествен-

ным геохимическим барьером, обеспечившим сорбцию урана на фосфатных минералах.

Установление закономерности распределения радиоактивных элементов позволяет предположить синхронность накопления фосфора и урана в первичном осадке. Очевидно, извлечение урана осуществлялось непосредственно из солевого резерва вод бассейна, так как только постепенным извлечением урана из вод можно объяснить закономерные снижения его концентраций в сторону более молодых фосфатных отложений. Учитывая данную особенность, можно предположить, что первичное накопление урана и фосфора носило рассеянный (точечный) характер и, следовательно, факты относительно равномерного распределения радиоактивного элемента в крупных фосфатных обособлениях свидетельствуют о значительных постседиментационных перераспределениях минерального вещества (конкрецииобразования и др.). Наличие в фосфоритах донной фауны, а также преобладание в породах закисного железа позволяет предположить, что фосфатонакопление проходило в спокойных условиях полузамкнутого бассейна в отсутствие значительных перемешиваний вод морскими течениями. По-видимому, значительное сохранение в бассейне седиментации восстановительных условий мог обеспечить лишь относительно вялый субплатформенный тектонический режим территории. Такой режим должен был способствовать и образованию на прилегающей к бассейну суше пенеппена и накоплению мощных кор выветривания. Представляется, что именно с корами выветривания можно связать генезис такого основного компонента фосфатных руд, каким является кварц.

Не менее интересна информация и о характере распределения в породах тория. Он, как правило, приурочен к нефосфатной минеральной примеси (кварцу и гидрослюдам). Однако количество тория здесь ничтожно мало по сравнению с содержанием урана в фосфате. Уран-ториевые отношения в фосфатных породах превышают 10—15, что свидетельствует в пользу биохемогенной природы основных компонентов рассматриваемой породы, а также о подчиненной роли терригенного материала. Только малым содержанием остаточных продуктов выветривания и магматической деятельности — основными носителями тория при осадочной дифференциации — можно объяснить низкие (в пределах  $1—2 \cdot 10^{-4}$ ) содержания тория в фосфатных породах.

Гамма-спектрометрический метод может быть широко использован и при решении ряда задач прикладной геологии (Фролов, Фролов, 1976). Так, в результате применения гамма-спектрометрии при изучении урановых аномалий над фосфоритами появляется возможность выявить и проследить рудные залежи. Эффективность поисковых работ при этом несомненна, так как выявленные показатели урано-ториевых отношений уже в полевых условиях позволяют проводить отбраковку аномалий, обладающих фосфатной природой. Особые перспективы открываются при поисковых исследованиях аэрогаммаспектрометрией.

Интересной представляется и задача использования закономерностей распределения радиоактивных элементов в стратиграфических целях, в частности, для определения и корреляции частных разрезов, лишенных палеонтологических остатков, а также для уточнения структуры месторождений. В основу работ может быть положена установленная приуроченность линейной зависимости между фосфором и ураном к различным стратиграфическим уровням.

При использовании тесных корреляционных связей между ураном и фосфором оказывается возможной грубая количественная оценка полезного ископаемого уже на месте, а в перспективе — точный экспресс-анализ на  $P_2O_5$  гамма-спектрометрическим методом.

Другим примером информативности этого метода служит недавно открытое апатитовое оруденение в Южной Якутии, развитое среди ме-

таморфических образований архея. Не последнюю роль в его открытии сыграла и естественная радиоактивность апатитоносных пород. Апатит приурочен здесь к доломитам, содержащим иногда до 20—25% примесей кварца и гематита и широко инъецированных дайками магматических и метаморфических пород. Грубо апатитоносные породы можно подразделить на апатитоносные доломиты, залегающие выше и ниже зон окисления, и апатитовые песчаники. Разубоживающие рудный комплекс породы отличаются пестротой состава, это в основном метаморфические породы архея, реже магматогенные. Проведенное на месторождении гамма-спектрометрическое изучение апатитоносных пород показало, что последние резко отличаются от вмещающих повышенными концентрациями тория. Содержания урана в них оказались невысокими, а уран-ториевые отношения очень низкими (менее 0,1). В метаморфических и магматических породах количество урана и тория обычно не превышает кларковые содержания, но они отличаются высокими концентрациями  $^{40}\text{K}$ .

Изучение шлихов, взятых из протолок всех разновидностей апатитоносных и разубоживающих пород, показало, что ториеносные минералы (молокон и циркон) в единичных зернах присутствуют только в метаморфических и отчасти магматических породах, тогда как апатитоносные образования их не содержат, что свидетельствует о ториеносности последних. Гамма-спектрометрические исследования, проведенные в камеральных условиях, позволили определить, что основным носителем тория является апатит, в доломитах и кварце количество тория ничтожно мало. Вместе с тем были установлены корреляционные связи между фосфором и торием. Наиболее тесны эти связи в апатитоносных породах, залегающих ниже зоны окисления. Так на диаграмме все проанализированные породы этой разновидности фосфоритов оказались на прямой линии, отражающей количественную зависимость между  $\text{P}_2\text{O}_5$  и торием с коэффициентом корреляции 0,98. Значительно слабее корреляционные связи в апатитоносных породах, развитых в зоне окисления. Здесь отмечается значительный разброс точек от прямой, а коэффициент корреляции всего 0,76. Развитые над рудным комплексом апатитовые песчаники характеризуются устойчивыми связями фосфора с торием с коэффициентом более 0,9. Эти песчаники по сравнению с рассмотренными выше породами имеют и несколько повышенные содержания тория, что, по-видимому, связано с присутствием здесь обогащенного торием терригенного материала.

Генетическая интерпретация выявленных закономерностей в распределении радиоактивных элементов в рассматриваемом, оруденении представляет большую сложность из-за отсутствия хорошо изученных аналогов. Можно лишь предположить автономный характер апатитового оруденения. Об этом свидетельствуют контрастные различия распределений радиоактивных элементов в апатитоносных и во вмещающих метаморфических породах. Высокие концентрации тория в апатитах определенно лишают возможности связать их первичную природу с седиментационными процессами, при которых существенные накопления тория в фосфатном продукте практически исключаются. С другой стороны, апатиты трудно непосредственно связать и с экзогенными образованиями, для которых типичны более высокие, чем в данном случае, уран-ториевые отношения в пределах 0,2—0,3. Иначе говоря, надежных критериев для интерпретации закономерностей распределения радиоактивных элементов в апатитах пока нет.

Большая перспективность гамма-спектрометрических методов обнаруживается при решении прикладных задач. Во-первых, с их помощью открываются широкие возможности выявления и прослеживания по площади апатитоносных пород как при наземных, так и воздушных исследованиях. Во-вторых, представляется возможность экспрессного количественного определения полезного компонента в рудах, залегающих ниже

зоны окисления. Для этого могут быть использованы соответствующие уравнения регрессии, описывающие высокие корреляционные связи между фосфором и торием. Наибольший эффект в этих работах может быть достигнут при гамма-спектрометрическом каротаже буровых скважин. В-третьих, гамма-спектрометрические методы в перспективе могут помочь в осуществлении дистанционного контроля за содержанием апатита при разработке месторождения, что создаст предпосылки к автоматизации многих геолого-технологических процессов на месторождении.

Несомненно, перспективы гамма-спектрометрических методов не исчерпываются перечисленными выше примерами. По-видимому, значительного эффекта при их использовании следует ожидать при изучении фосфатопроявлений Горной Шории и фосфатоносных пород юга Сибирской платформы. Однако при работах на новых объектах следует иметь в виду, что количественные выражения связей между различными радиоактивными элементами и фосфором, а также их взаимоотношения между собой могут оказаться самыми разнообразными. Это делает необходимым специальное изучение особенностей поведения радиоактивных элементов в каждом конкретном районе развития фосфат- и апатитосодержащих пород,

## ЛИТЕРАТУРА

**Рудык Ю. М., Фролов В. А., Лейпунская Д. И.** Исследования корреляционных связей между ураном, торием и фосфоритами Удско-Шантарского бассейна.— В кн.: Гамма-спектрометрические методы при поиске и разведке минерального сырья. М., ОНТИ, 1975, с. 156—162. (Труды ВНИИЯГГ, вып. 25).

**Фролов В. А.** О минеральном составе фосфоритоносных пород Удско-Шантарского района.— «Промышленность горнохимического сырья и природных солей» (Инф. бюл.), 1972, вып. 1, с. 10—13.

**Фролов В. А., Рудык Ю. М.** Ядерно-геофизические методы при изучении фосфоритов.— «Промышленность горнохимического сырья и природных солей» (Инф. бюл.), 1973, вып. 1, с. 6—8.

**Фролов В. А., Фролов И. В.** Перспективы гамма-спектрометрических методов при изучении месторождений апатитов в Сибири.— «Промышленность горнохимического сырья и природных солей» (Инф. бюл.), 1976, вып. 1, с. 9—10.

*И. А. Зыков, Ю. Г. Копысов*

## О РАДИОАКТИВНОСТИ АЛЬБ-НИЖНЕСЕНОМАНСКИХ ФОСФАТНЫХ ПОРОД И РУД ЮГА ОРШАНСКОЙ ВПАДИНЫ И СМЕЖНЫХ РАЙОНОВ

Радиоактивность описываемых альб-нижнесеноманских фосфатных пород и руд юга Оршанской впадины и смежных районов обусловлена главным образом ураном. Радиоактивность эта (в большинстве урановой природы) объясняется в основном способностью тонкодисперсного изотропного (скрытокристаллического), микрозернистого и радиально-лучистого фосфатного вещества, сосредоточенного преимущественно в цементе фосфоритов (особенно с примесью гидроокислов железа, глинистого материала и рассеянной органики различного элементарного состава, аналогичного бурым углям разной степени окисления), а также зерен лейкоксена, мельниковита, измененного, окисленного, обесцвеченного глауконита и некоторых других минералов сорбировать рассеянный уран (и торий). Кроме того, в фосфоритах и содержащих их песках есть также незначительная примесь акцессорных минералов — носителей урана (и тория): урановой черни, монацита, танталониобатов, циркона, цирколита, малакона, ильменита, рутила, окисла со структурой уранинита и др. Средние концентрации этих и некоторых других акцессорных минералов в тяжелой части (0,5 и 5%) некарбонатных остатков одинаковы

для фосфоритов и вмещающих песков и составляют (%) во фракциях 0,25—0,1 и 0,1—0,01 мм соответственно: ильменита — 29 и 18, рутила — 1 и 3, циркона — 6 и 7, лейкоксена (образован в основном за счет ильменита) — 6 и 9, гидроокислов железа — 1 и 0,6, глауконита — 6 и 3, пирита (марказита) — 22 и 44, фосфатных зерен — 7 и 2, монацита (встречен не во всех пробах в количестве до 0,2—2%) — 0,1 и 0,2. В легких фракциях (99,5 и 95%) указанного размера содержится в среднем (%): глауконита — 19 и 20, фосфатов — 1 и 0,6, углистых растительных частиц — 0,2 и 2 (в отдельных пробах — несколько процентов, в одной — 27%).

Уран в фосфоритах, как правило, хорошо коррелирует с  $P_2O_5$  (Беляков, 1977; Добросердов, Харитонов, 1969; Рудык, 1968). В изученных альб-нижнесеноманских породах и рудах содержание желваков достигает соответственно 20—30 и 90—100% (местами желваковые слои сцементированы в маломощную — около 0,1 м — фосплиту), а фосфорного ангидрида — нескольких и 6—17%. Для них нами также подтверждена взаимосвязь между содержанием урана и  $P_2O_5$ . Она обусловлена вещественным составом пород и руд, зависящим от количества желваков, фосфатного и нефосфатного материала в них (Баришевский, 1970; Копысов и др., 1975; Копысов, Михайлова, 1977; Михайлова, 1975).

Радиоактивность фосфоритов исследовалась с помощью данных перлово-люминесцентного анализа на уран, радиометрического измерения по бета- и гамма-излучениям, гамма-каротажа (ГК) скважин, выполненных геофизической, геологоразведочной и геолого-гидрогеологической экспедициями, Центральной лабораторией Управления геологии БССР, БелНИГРИ и др. Анализ материалов позволяет сделать следующие выводы:

1. Между количествами  $P_2O_5$  и U существует зависимость:

$$P_2O_5 = 10,6 \cdot 10^3 \cdot U - 5. \quad (1)$$

Уравнение (1) можно использовать для определения содержания  $P_2O_5$  при концентрации U до 0,003%.

2. Между количеством  $P_2O_5$  и радиоактивностью проб (X), выраженной в эквиваленте бета-излучения урана, установлено подобное соотношение:

$$P_2O_5 = 3,6 \cdot 10^3 \cdot X - 2,4. \quad (2)$$

Уравнение (2) справедливо для содержания  $P_2O_5$  до 12%, а X — до 0,003%. При большей концентрации  $P_2O_5$  (до 18%) зависимость становится нелинейной; ее можно аппроксимировать уравнением

$$P_2O_5 = 2,4 \cdot 10^3 \cdot X + 2. \quad (3)$$

Уравнения (1)—(3) определяют принципиальную возможность оценки концентрации  $P_2O_5$  в породе (руде) по диаграммам ГК, которая реализована на данных геологического и геофизического опробования скважин по месторождениям Мстиславль и Лобковичи. По этим скважинам установлена зависимость показаний ГК от количества  $P_2O_5$ , желваков в породах, рудах и продуктивности последних (через плотность). Ввиду крайне неравномерного распределения  $P_2O_5$  в фосфоритоносном горизонте по глубине (это выражено в асимметрии гамма-аномалий) количество фосфорного ангидрида сопоставлено не с гамма-активностью, а с соотношением площади (S) и мощности гамма-аномалии (h). Установлена зависимость вида:

$$P_2O_5 = 0,25 \cdot S \cdot h. \quad (4)$$

Коэффициент корреляции достаточно высок (0,8), что свидетельствует как о слабом влиянии вещественного состава руд и пород на форму и интенсивность гамма-аномалий, так и о колебании содержаний урана (и тория) для одинаковых концентраций фосфорного ангидрида. Не-

значительность примеси акцессорных урановых (и ториевых) минералов доказывается не только минералогическими анализами; иначе вследствие колебаний ее количества коэффициент корреляции был бы меньше.

Из других компонентов, влияющих на связь между  $P_2O_5$  и гамма-активностью, следует упомянуть калий и торий.

Количество  $K_2O$  и  $P_2O_5$  в песках и нерастворимых остатках фосфоритов близко (колебания от — до и среднее в %): 0,23—3,79; 2,39 и 0,1—2; 0,8. Во фракциях менее 0,001 мм: 2,36—6,45; 4,15 и 0,03—0,49; 0,25. Менее 0,01 мм: 2,56—4,73; 3,6 и 0,55—0,9; 0,7. Во фракциях 0,05—0,1 мм — 4,74—6,00; 5,27 и 0,07—0,76; 0,29. Фракции 0,1—0,25 мм: 5,35—6,51; 6,04 и 0,05—0,67; 0,24. Средние концентрации  $K_2O$  и  $P_2O_5$  во фракциях 0,001—0,005 мм: 3,58 и 0,78. Фракции 0,005—0,01 мм: 3,52 и 0,4%. Содержание  $K_2O$  и фосфорного ангидрида в фосфоритах составляет (от — до и среднее в %): 0,34—2,31; 1 и 9—22; 16, а в фосфатном веществе 0,16—0,53; 0,3 и 26,6—30,5; 29,5. Количество  $K_2O$  и  $P_2O_5$  в глауконите (с размером зерен 0,25—0,01 мм) из фосфоритов и песков также близко (от — до, среднее в %): 4,97—8,15; 7,3 и 0,1—1,4; 0,4. Калий описываемых пород концентрируется в основном в глауконите, полевых шпатах и глинистом веществе. Содержание последнего в песках и нефосфатной части фосфоритов (ее в среднем около 50%) составляет по фракциям менее 0,01 мм до 7%, а глауконита и полевых шпатов приведено в таблице. Наибольшая концентрация калия отмечена в глауконите, сосредоточенном главным образом во фракциях 0,25—0,01 мм. Корреляционная связь между содержанием глауконита ( $C_{гп}$ ) и  $K_2O$  выражается в виде уравнения:

$$C_{гп} = 13,5 \cdot K_2O - 2. \quad (5)$$

Из зависимости (5) следует, что в глауконите около 7,3%  $K_2O$ . В описываемых рудах и породах глауконит составляет 5—35% (Барншевский, 1970; Михайлова, 1975). Такие колебания в его содержании вызывают соответствующие флуктуации гамма-активности фосфоритовых горизонтов, которые эквивалентны изменению содержания  $P_2O_5$  на 0,4—2,0%. Отсюда нужен учет гамма-активности калия, сосредоточенного в основном в глауконите (количество полевых шпатов и глинистых минералов, содержащих калий — до 10%). Для исключения влияния калия, приводящего к ошибке определения  $P_2O_5$  на 10—30%, измерение гамма-активности фосфоритовых горизонтов необходимо производить гамма-спектрометрическим методом, как на месторождениях фосфоритов (Рудык, 1968).

Анализы руды на торий показали, что его концентрация находится в пределах  $(3-5) \cdot 10^{-4}\%$  (т. е. примерно в 10 раз меньше, чем урана). Такие количества практически не влияют на характер связи между фосфорным ангидридом и гамма-активностью.

Установление природы радиоактивности, связи ее с вещественным составом, а данных гамма-каротажа — с содержанием желваков и пятиокси фосфора в породах и рудах существенно помогает геологам. Полученные зависимости и материалы используются вместе с геологическими для построения более информативных и достоверных карт и прогнозной оценки перспектив фосфоритоносности с помощью данных гам-

Средние количества полевых шпатов (п. ш.) и глауконита (г) в песках, зернистой части фосфоритов и их основных фракциях

| Пески и зернистый материал фосфоритов |    | Фракция, мм; среднее количество фракций, % |     |              |    |              |    |              |    |               |    |          |    |
|---------------------------------------|----|--|-----|--------------|----|--------------|----|--------------|----|---------------|----|----------|----|
|                                       |    | 1-0,5; 3                                   |     | 0,5-0,25; 12 |    | 0,25-0,1; 52 |    | 0,1-0,05; 13 |    | 0,05-0,01; 13 |    | <0,01; 7 |    |
| П. ш.                                 | Г. | П. ш.                                      | Г.  | П. ш.        | Г. | П. ш.        | Г. | П. ш.        | Г. | П. ш.         | Г. | П. ш.    | Г. |
| 3                                     | 14 | 1  | 0,2 | 1            | 2  | 4            | 20 | 7            | 25 | 8             | 31 | 4        | 15 |

ма-каротажа многочисленных скважин, пробуренных без отбора керна (на водоснабжение и т. п.). Опробованных скважин на фосфориты недостаточно, поэтому главный источник сведений о фосфоритонности — результаты количественной интерпретации аномалий гаммакаротажа.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Баришевский С. А.** Фосфоритонность сеноманских отложений востока БССР.— В кн.: Твердые полезные ископаемые БССР. Минск, «Наука, и техника», 1970, с. 94—97.
- Беляков М. А.** Радиоактивность фосфоритов и их технологические свойства.— В кн.: Тезисы Всесоюзного семинара «Вещественный состав фосфоритов». Новосибирск, 1977. 108 с.
- Добросердов А. П., Харитонова Р. Ш.** Радиоактивность фосфоритов.— В кн.: Фосфориты Среднего Поволжья. Казань, Изд-во КГУ, 1969, с. 30—33.
- Копысов Ю. Г., Михайлова Л. Н.** Вещественный состав альбо-сеноманских фосфоритов юго-запада Московской синеклизы и соседних регионов.— В кн.: Тезисы Всесоюзного семинара «Вещественный состав фосфоритов». Новосибирск, 1977, с. 56—57.
- Копысов Ю. Г., Петрушко Е. Я., Михайлова Л. Н.** О верхнемеловых отложениях востока БССР и смежных областей и связанных с ними полезных ископаемых.— В кн.: Полезные ископаемые Белоруссии. Минск, 1975, с. 202—224.
- Левина С. Д., Дубинчук В. Т., Успенский В. А.** Формы нахождения радиоактивных элементов в фосфоритах.— В кн.: Тезисы Всесоюзного семинара «Вещественный состав фосфоритов», Новосибирск, 1977, с. 114—116.
- Михайлова Л. Н.** О петрографическом составе фосфоритов месторождений Мстиславль и Лобковичи.— В кн.: Полезные ископаемые Белоруссии. Минск, 1975, с. 194—202.
- Рудык Ю. М.** Гамма-спектрометрический метод анализа фосфоритов на  $P_2O_5$  месторождений платформенного и геосинклинального типов.— В кн.: Закономерности размещения главных осадочных полезных ископаемых Сибири. Новосибирск, 1968, с. 111—115.

*Л. Г. Гилинская, М. В. Чайкина, Ю. Н. Занин*

#### О ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРОВ ЭПР К НЕСТЕХИОМЕТРИИ СОСТАВА АПАТИТА

В природе наряду со стехиометрическими распространены соединения с нестехиометрическим составом, имеющие дефектную структуру, что приводит к изменению некоторых свойств этих веществ и служит показателем специфики условий их образования. В настоящем сообщении показана возможность регистрации нестехиометрии в составе апатита методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Изучены синтетические фосфаты кальция со структурой апатита, образующиеся в системе  $H_3PO_4-Ca(OH)_2-H_2O$  при  $25^\circ C$  (Чайкина, Никольская, 1973), состава  $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x} \cdot nH_2O$  и  $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-3x} \cdot nH_2O$ , т. е. гидроксилapatита с недостатком кальция — АНК,  $Ca/P < 1,67$  и с недостатком фосфора — АНФ,  $Ca/P > 1,67$  (для гидроксилapatита  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  отношение  $Ca/P = 1,67$ )\*. Найденное соответствие нестехиометрии с типом ЭПР-центра проверено на природных апатитах осадочного происхождения.

В трех  $\gamma$ -облученных (источник  $^{60}Co$ , доза 10 Мрад) апатитах типа АНК с  $x=1$ ; 0,87; 0,25, для которых атомное отношение  $Ca/P=1,50$ ; 1,52; 1,63 соответственно, наблюдается характерный спектр ЭПР атомарного водорода — изотропный дублет с параметрами:  $g=2,0019 \pm \pm 0,0005$ ,  $a=503,5 \pm 0,5$  Гс. Спектр стабилен во времени при комнатной температуре (до 160 дней), интенсивность его изменяется пропорционально с величиной  $x$ , т. е. количеством  $HPO_4^{2-}$ -групп в молекулярной формуле. Это позволило предположить, что механизм образования атомарного водорода можно представить радиационно-химической ре-

\* Апатитовая структура и однофазность синтезированных образцов подтверждены методами кристаллооптического, рентгенофазового и ИК-спектроскопии. Спектры ЭПР сняты на радиоспектрометрах РЭ 1301 и Varian E109E ( $f_{mod.}=100$  кГц) при  $T=300$  К.

акцией  $\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}^0 + \text{PO}_4^{3-}$ . Данный механизм подтверждается отсутствием спектра  $\text{H}^0$  в апатитах АНФ, в которых нет  $\text{HPO}_4^{2-}$ -групп и катионных вакансий. В пользу этого механизма также свидетельствует тот факт, что спектр  $\text{H}^0$  регистрируется в прокаленных (60, 100, 300, 500°C) образцах за исключением точки  $T=500^\circ$ , при которой происходит дегидратация  $\text{HPO}_4^{2-}$ -групп с образованием пирофосфат-ионов. Таким образом, спектр ЭПР атомарного водорода характерен для апатитов с  $\text{Ca/P} < 1,67$ , свидетельствует о наличии  $\text{HPO}_4^{2-}$ -групп и катионных вакансий, в которых он, по-видимому, стабилизируется. В апатитах типа АНФ с  $x=0,04-0,27$  и  $\text{Ca/P}=1,68-1,75$  регистрируется спектр ЭПР с параметрами:  $g_{\parallel}=2,002 \pm 0,001$ ,  $g_{\perp}=2,006 \pm 0,001$ ,  $A_{\parallel}=135 \pm 1$ ,  $A_{\perp}=69 \pm 1$  Гс, который отождествлен с  $\text{PO}_3$ -ионным радикалом.

При прокаливании АНФ в токе сухой двуокиси углерода при  $T=900^\circ\text{C}$  по ранее описанному методу (Bonel, 1972) образуются карбонатапатиты типа А, у которых имеет место замещение  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$  либо смешанного АВ-типа, когда  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$  (тип А) и  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$  (тип В). Свидетельством замещения  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$  является наличие в ИК-спектрах полос поглощения на частотах ( $\text{см}^{-1}$ ) 1470, 1545 (валентные) и 885 (деформационные колебания), которые в изученных образцах значительно интенсивнее полос, характеризующих замещение  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ , 1430, 1455, 865 (Montel, 1968).

В таблице приведен химический состав синтезированных карбонатапатитов и параметры кристаллической решетки, которые изменяются в зависимости от степени замещения  $\text{OH}$ -групп на  $\text{CO}_3^{2-}$ -ион.

Характерный спектр ЭПР  $\gamma$ -облученных образцов представляет асимметричный дублет около  $g_e$  с расщеплением  $\sim 120$  Гс, ширина линий которого изменяется от одной сверхтонкой компоненты к другой ( $\Delta H_1=9$ ,  $\Delta H_2=13$  Гс). Большое сверхтонкое расщепление, своеобразная форма линий спектра, обусловленная комбинацией довольно заметной анизотропии электронного  $g$ -фактора с меньшей анизотропией сверхтонкого взаимодействия — характерные черты формильного радикала  $\text{HCO}$  ( $S=1/2$ ,  $I_{\text{H}}=1/2$ ), изученного только в органических соединениях (Adrian et al, 1962, Brivati et al, 1962, Cochran et al, 1966, Holmberg, 1969). Получены следующие ЭПР-параметры  $\text{HCO}$ -радикала в исследованных образцах:  $g_x=2,007$ ,  $g_y=2,005$ ,  $g_z=2,000 (\pm 0,001)$ ,  $A_1=116$ ,  $A_2=115$ ,  $A_3=120$  Гс ( $\pm 0,5$ ,  $A$  в осях  $g$ -тензора).

Сопоставление интенсивности спектров в изученных образцах показало, что наиболее интенсивен спектр  $\text{HCO}$  в обр. № 1 с большим дефицитом  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионных групп, т. е. наиболее вероятное местоположение  $\text{HCO}$ -радикала — вакантные места  $\text{PO}_4^{3-}$ -ионов. Радикал  $\text{HCO}$  в апатитах стабилен во времени при комнатной температуре. Попытка получить  $\text{HCO}$ -радикал в АНК ( $\text{Ca/P} < 1,67$ ) не увенчалась успехом.

Наиболее распространенные механизмы образования формильного радикала — радиоллиз, когда в результате последовательности радиа-

**Химический состав и параметры кристаллической решетки синтезированных карбонатапатитов**

| № обр. | Содержание, % |                               |                 | Тип образца | Атомное отношение Ca/P | Параметры решетки (А) |       |
|--------|---------------|-------------------------------|-----------------|-------------|------------------------|-----------------------|-------|
|        | CaO           | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> |             |                        | a                     | c     |
| 1      | 55,14         | 40,74                         | 4,02            | АВ          | 1,72                   | 9,544                 | 6,866 |
| 2      | 55,00         | 41,25                         | 3,97            | А           | 1,69                   | 9,562                 | 6,869 |
| 3      | 55,13         | 41,03                         | 1,35            | АВ          | 1,69                   | 9,495                 | 6,879 |
| 4      | 54,79         | 41,42                         | 0,72            | А           | 1,68                   | 9,436                 | 6,880 |

ционно-химических реакций образуется НСО, и фотолиз, когда НСО — результат фотолитического разложения матрицы. Один из путей образования НСО — реакция атомарного водорода с окисью углерода. Поскольку в изученных апатитах НСО наблюдается после  $\gamma$ -облучения, предположено, что радикал образуется по сложному радиационно-химическому механизму через последовательный ряд образования из  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона молекулярных ионов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  с последующей реакцией с атомарным водородом, источником которого при  $\gamma$ -облучении может явиться сорбированная вода.

В АНФ, прокаленных просто на воздухе при  $900^\circ\text{C}$  и затем облученных, также регистрируются слабые спектры НСО. Это объясняется тем, что при прокаливании апатиты легко сорбируют  $\text{CO}_2$  из воздуха.

При изучении апатитов природных осадочных образований (фосфоритов) в некоторых из них также зарегистрированы парамагнитные центры  $\text{H}^0$  и НСО. Как и в синтетическом материале эти центры нигде не встречены совместно. Первый из них наблюдался в одном из образцов карбонатгидроксилапатита о. Рождества (обр. ОР-1), для которого атомное отношение  $\frac{\text{Ca} + \text{Na}}{\text{P} + \text{C}} = 1,57$ , что ниже стехиометрического. Характерно, что в другом гипергенном апатите с о. Рождества (обр. 4752), для которого это отношение выше стехиометрического (1,70), спектр ЭПР  $\text{H}^0$  отсутствует.

В обр. ОР-1 можно, очевидно, ожидать присутствия кислого фосфат-иона  $\text{HPO}_4^{2-}$ . На это указывает тот факт, что рН суспензии этого образца оказался равным 5,55. Это значительно более низкая величина, чем наблюдается у большинства гипергенных апатитов (в частности, рН суспензии обр. 4752 равен 6,40), т. е. присутствие атомарного водорода (и группы  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) может указывать на возможность формирования гипергенных фосфоритов в несколько более кислых условиях, чем это обычно принимается.

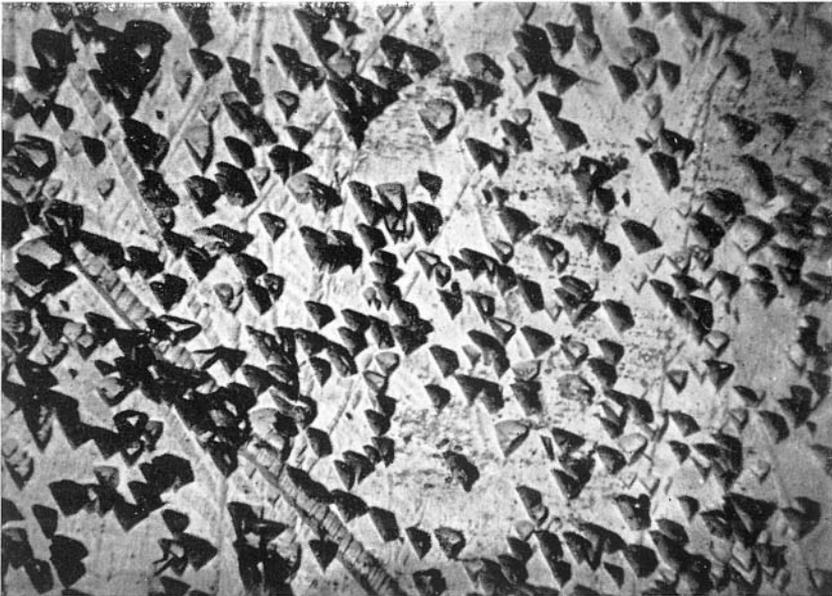
В природных апатитах зарегистрирован и радикал НСО. Он встречается в ряде образцов, атомное отношение  $\frac{\text{Ca} + \text{Na}}{\text{P} + \text{C}}$  в которых выше стехиометрического, в частности, в гипергенных фосфоритах месторождения Джанатас, бассейн Каратау (обр. 4923, 4924, 4925), Нассау, ФРГ (обр. 4745), Ловозеро, Кольский полуостров (обр. 4736).

Таким образом, ЭПР-исследование нестехиометрических апатитов показало, что центры образуются в дефектных, вакантных местах матрицы. Изученные парамагнитные центры могут быть использованы как своеобразный зонд вполне определенного структурного дефицита в нестехиометрических апатитах, что отражает условия их формирования. Исследование природных образцов подтвердило установленные на синтетических апатитах закономерности. Однако требуется дальнейшее накопление экспериментальных данных на природном материале.

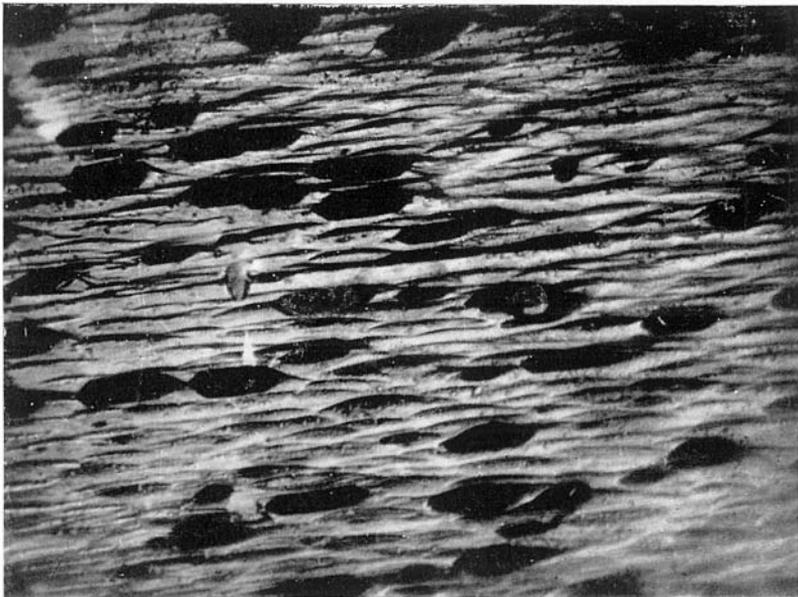
#### ЛИТЕРАТУРА

- Чайкина М. В., Никольская Ю. П. Система  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . — «Изв. СО АН СССР. Серия хим.», 1973, вып. 5, с. 43—50.
- Adrian F. J., Cochran E. L., Bowers V. A. ESR Spectrum and Structure of the Formyl Radical. "The Journal of Chemical Physics", 1962, v. 36, N 6, p. 1661—1672.
- Bonel G. Contribution a l'etude de la carbonatation des apatites. I. Synthese et etude des proprietes physico — chimiques des apatites carbonatees de type A. "Annales de Chimie" (France), 1972, v. 7, N 2, p. 65—87.
- Brivati J. A., Keen N., Symons M. C. R. Unstable Intermediates. Part. XIV. The Formyl Radical. "Journal of the Chemical Society", 1962, p. 237—243.
- Cochran E. L., Adrian F. J., Bowers V. A.  $^{13}\text{C}$  Hyperfine Splitting in the ESR Spectra of HCO and FCO. "The Journal of Chemical Physics", 1966, v. 44, N 12, p. 4626—4629.
- Holmberg R. W. ESR Study of HCO in Single Crystals of Formic Acid at  $77^\circ$ . "The Journal of Chemical Physics", 1969, v. 51, N 8, p. 3255—3260.
- Montel G. Conceptions nouvelles sur la physico — chimie des phosphates de structure apatitique. "Bulletin de la Societe chimique de France", 1968, N special, p. 1693—1700.

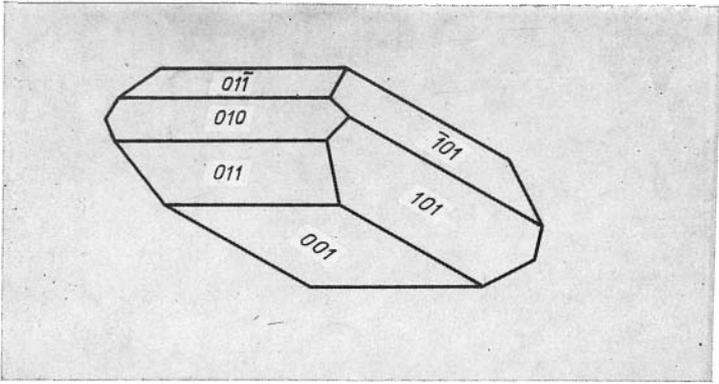
К ст. З. В. Васильевой «К вопросу о дефиците одновалентной группы в апатите»



Фиг. 1. Полости выщелачивания в апатите из Ковдорского массива ультраосновных — щелочных пород. Отраженный свет. Ув. 320.



Фиг. 2. Полости выщелачивания в апатите из кимберлитовой трубки Якутии. Отраженный свет. Ув. 250.



Фиг. 3. Кристалл тетракальцевого фосфата  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  из томас-шлака по Г. Трёмелю и Х. Заминеру (Trömel, Zaminer, 1959).



Фиг. 4. Зональные кристаллы редкоземельного апатита из Мушугай-Худук (южная Монголия). Отраженный свет. Ув. 120.

К ст. Ю. В. Миртова. «Электронный и сканирующий микроскопы в изучении апатитов и фосфоритов».

Фиг. 1. Средняя микрокристаллическая короткопризматическая структура, равномерная текстура. Контакт фосфата (а) и карбоната (б). Карбонатный фосфорит, скв. 22, уч. Нымзас, месторождение Белкинское, Горная Шория, ув. 6600.

Фиг. 1а. Мелкая микрокристаллическая короткопризматическая структура, тот же образец, ув. 6600.

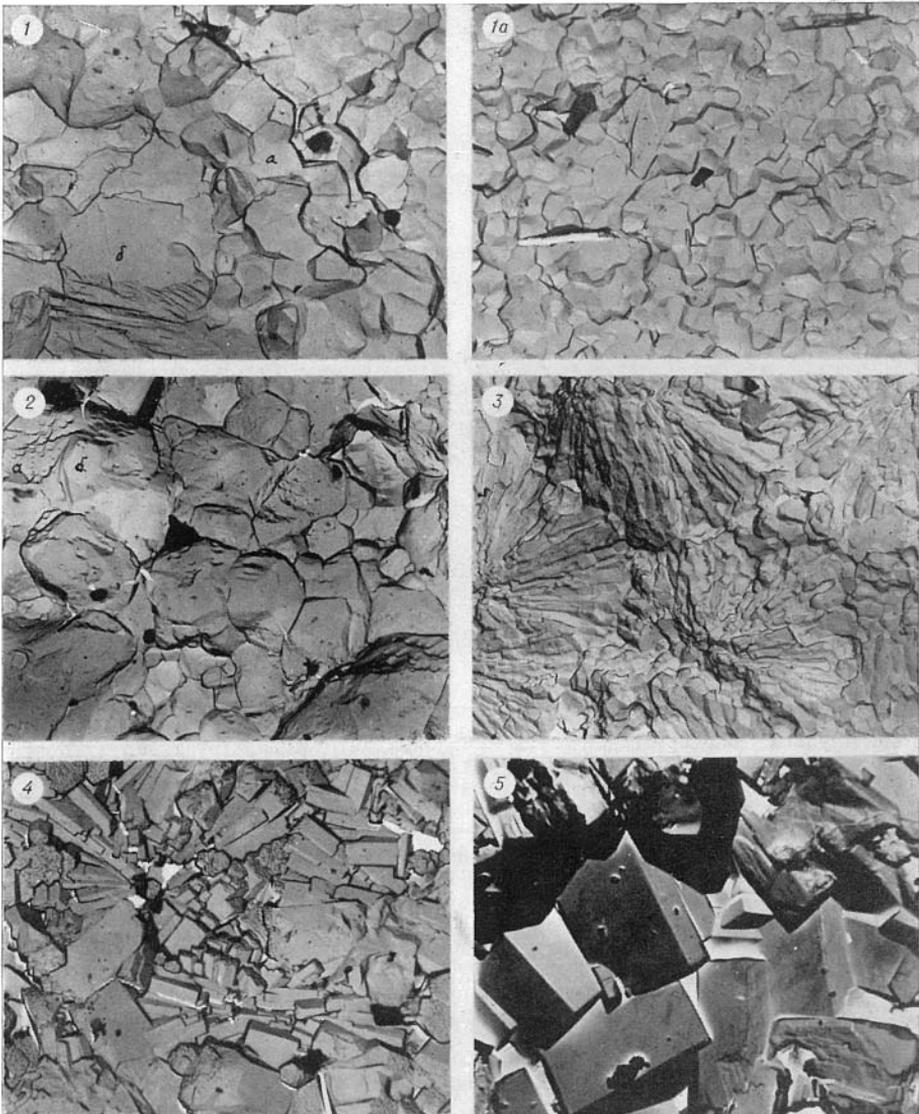
Фиг. 2. Мелко-среднемикрокристаллическая структура. Заметно прорастание карбоната (а) фосфатом (б). Карбонатный фосфорит, обр. 220421, уч. Иродов Лог, Салаир, ув. 6600.

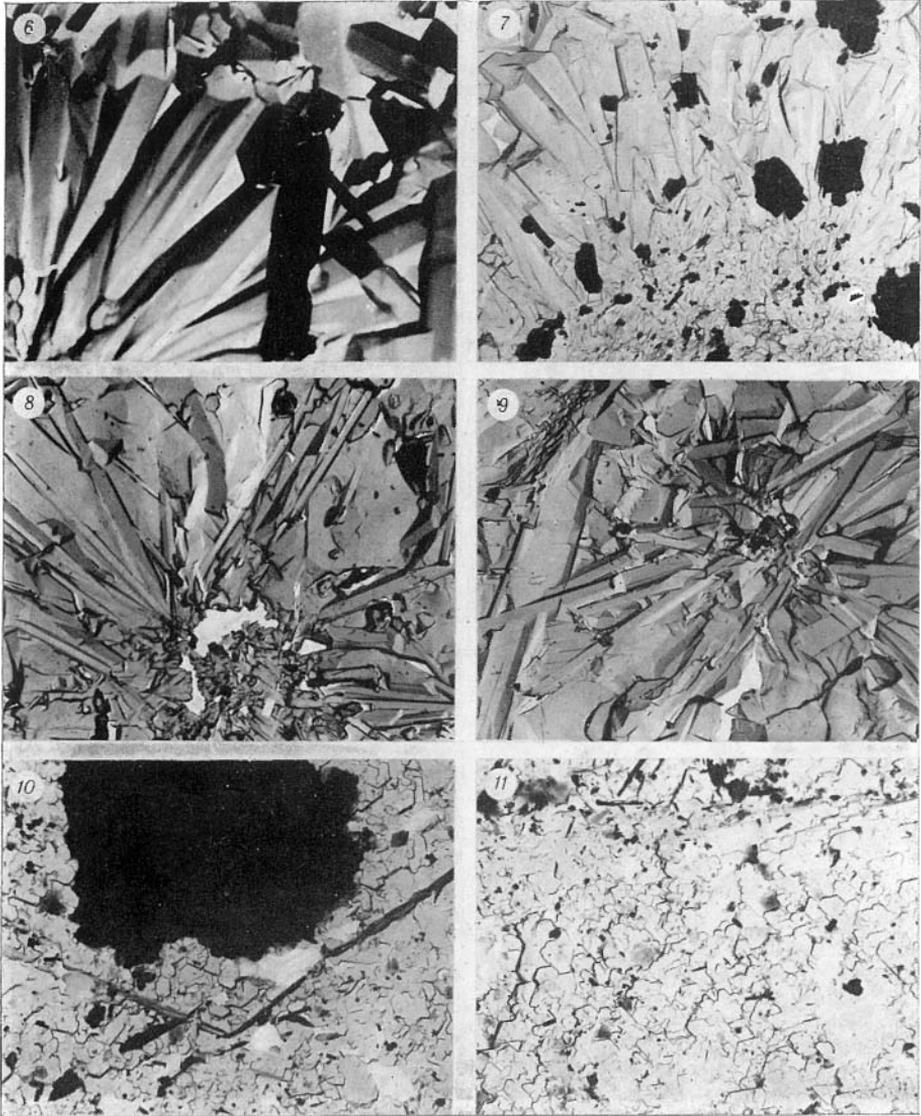
Фиг. 3. Мелко-среднемикрокристаллическая длиннопризматическая структура, сферолитовая текстура. Рельеф поверхности кристаллов отпечатковый (ямчатый). Микрозернистый фосфорит, скв. 12, проявление Пурла, Горная Шория, ув. 6600.

Фиг. 4. Мелко-среднемикрокристаллическая призматическая структура, радиально-лучистая текстура. Кристаллы с ровными гранными поверхностями. Микрозернистый слегка выветрелый фосфорит, канава 22, проявление Пурла, Горная Шория, ув. 6600.

Фиг. 5. Средняя микрокристаллическая призматическая структура, беспорядочная текстура. Кристаллы с ровными гранными поверхностями. Остаточный пористый фосфорит, развивающийся по карбонатному фосфориту. Скв. 21, уч. Нымзас, месторождение Белкинская, Горная Шория, ув. 7800.

Таблица 1





- Фиг. 6. Крупная микрокристаллическая длиннопризматическая структура, скрещивающаяся радиально-лучистая текстура. Хорошо выражен штриховой и ступенчатый рельеф граней. Желтый плотный карстовый фосфорит. Скв. 236, уч. Белка, месторождение Белка, Горная Шорня, ув. 6600.
- Фиг. 7. Смешанная микрзернистая длиннопризматическая структура, радиально-лучистая текстура. Голубовато-серый опаловидный метасоматический фосфорит. Скв. 236, уч. Белка, месторождение Белка, ув. 4800.
- Фиг. 8. То же. Остаточный фосфорит, канава II, проявление Карасук, Горная Шорня, ув. 6600.
- Фиг. 9. То же, желтый плотный карстовый фосфорит. Обр. 501, уч. Иродов Лог, Салаир, ув. 4800.
- Фиг. 10. Собирательная кристаллизация при контактовом метаморфизме. Излом, перпендикулярный оси с. Метаморфизованный фосфорит. Месторождение Чулактау, Каратау, ув. 4800.
- Фиг. 11. Тот же образец, излом, субпараллельный оси с. Заметны мелкие реликтовые длиннопризматические кристаллы фосфата, ув. 4800.

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Предисловие . . . . .  | 3  |
| <i>М. В. Чайкина, Ю. П. Никольская, М. И. Таранцова.</i> Влияние физико-химических условий образования на состав и структуру фосфатов кальция . . . . .                              | 5  |
| <i>З. В. Васильева.</i> К вопросу о дефиците одновалентной группы в апатите . . . . .  | 14 |
| <i>Р. Г. Кнубовец.</i> Некоторые кристаллохимические особенности реальной структуры фосфатов кальция . . . . .   | 22 |
| <i>В. Н. Столповская, Ю. Н. Занин.</i> Структурные особенности малокарбонатных фторгидроксилapatитов по данным инфракрасной спектроскопии . . . . .                                  | 29 |
| <i>Ю. П. Балло, Н. А. Кондакса, И. Г. Султанова.</i> ИК-спектры фосфатного сырья некоторых месторождений . . . . .   | 33 |
| <i>Л. Г. Гилинская.</i> Электронный парамагнитный резонанс в изучении фосфатов кальция . . . . .   | 39 |
| <i>Э. В. Анчевский, В. З. Блисковский, Н. В. Липовецкая, Е. А. Овсянников, А. В. Полосин, А. Г. Шпаер.</i> Исследование фосфоритов методом ЯГР на основе изотопа $Fe^{57}$ . . . . . | 48 |
| <i>Ю. В. Миртов.</i> Электронный и сканирующий микроскопы в изучении апатитов и фосфоритов . . . . .   | 55 |
| <i>М. Э. Пылдме.</i> О термическом анализе фосфоритов . . . . .  | 59 |
| <i>Т. С. Кузьмина.</i> Термический анализ фосфатов кальция фосфоритов . . . . .  | 63 |
| <i>И. Г. Красильникова, С. И. Борисова.</i> Удельная поверхность фосфатов кальция фосфоритов различного типа . . . . .   | 67 |
| <i>В. З. Блисковский, А. Ю. Беляков.</i> Плотность фосфатов кальция фосфоритов различных типов . . . . .   | 72 |
| <i>А. М. Вахрамеев, Ю. Н. Занин.</i> Водородсодержащие группировки в апатитах по данным ядерного магнитного резонанса и их геологическая интерпретация . . . . .                     | 77 |
| <i>М. А. Беляков.</i> Радиоактивность фосфоритов и использование ее в условиях производства . . . . .  | 82 |
| <i>В. А. Фролов, Ю. М. Рудык.</i> Радиоактивные элементы в фосфато- и апатитонесных породах Дальнего Востока и Сибири . . . . .  | 87 |
| <i>И. А. Зыков, Ю. Г. Копысов.</i> О радиоактивности альб-нижнесеноманских фосфатных пород и руд юга Оршанской впадины и смежных районов . . . . .                                   | 91 |
| <i>Л. Г. Гилинская, М. В. Чайкина, Ю. Н. Занин.</i> О чувствительности спектров ЭПР к нестехиометрии состава апатита . . . . .   | 94 |
| Приложения . . . . .   | 97 |

**Влияние физико-химических условий образования на состав и структуру фосфатов кальция.** Чайкина М. В., Никольская Ю. П., Таранцова М. И. Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 5—14.

Изучены равновесия в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при 25°C в условиях инертного газа (азота) и системах  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2$  и  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  при 25°C в условиях атмосферного воздуха. Системы изучались в области высоких значений pH и низких содержаний  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO}$ , что наиболее близко отражает условия, в которых образуются природные фосфаты.

Во всех изученных системах, кроме фторапатита, фторгидроксилапатита и флюорита наряду с известными фосфатами, найдены соединения переменного состава, содержащие  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионы при pH ниже 7,0, а в присутствии  $\text{CO}_2$  воздуха — соединения, содержащие карбонатные ионы, фторкарбонатапатиты двух типов: ФКА-I, имеющие наряду с  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионами также карбонатные ионы, но не более 1,5%, и ФКА-II, не содержащие  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионов и имеющих до 4% карбонатных ионов.

ФКА-I по своему составу и структуре близки к фосфатам геосинклинальных областей, обычно называемых франколитами; ФКА-II — к составу и структуре желваковых фосфоритов, называемых курскитами.

Фосфаты указанных типов образуются в различных условиях в отношении значений pH и концентраций  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO}$  в растворе и являются двумя самостоятельными типами соединений, имеющих различную структуру. Ил. 7, библи. 25.

УДК 549.753.11

**К вопросу о дефиците одновалентной группы в апатите.** Васильева З. В. Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 14—22.

На основе проведенного исследования показано, что наблюдающийся в химическом составе апатита дефицит одновалентной группы F, Cl и OH обусловлен двумя причинами. Одной из них является неоднородность апатита: на обработанных разбавленной кислотой (HCl 1:4) прозрачных зернах апатита под микроскопом в отраженном свете наблюдаются полости выщелачивания, соответствующие тетракальциевому фосфату  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_8$ , который, по-видимому, находится в эпитаксиальном сростании с апатитами. Не исключается возможность присутствия и других фосфатов кальция. Неоднородность характерна для апатита из различных ультраосновных щелочных пород, в котором слабо представлены изоморфные замещения. В другом случае, когда в апатите широко представлены гетеровалентные изоморфные замещения, недостаток F, Cl и OH вызван изоморфным замещением этих ионов кислородом. В частности, образование оксиапатита возможно при изоморфном замещении кальция редкими землями или трехвалентным марганцем, и схематически оно может быть представлено как  $\text{Me}^{2+}+\text{F}^{1-} \leftarrow \text{Me}^{3+}+\text{O}^{2-}$ . Табл. 1, библи. 29.

УДК 539.19.

**Некоторые кристаллохимические особенности реальной структуры фосфатов кальция.** Кнубовец Р. Г. Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 22—29.

Методами рентгенографии и ИК-спектроскопии установлено, что реальная структура апатита существенно отличается от своей идеализированной модели — в ней наряду с ортофосфатными присутствуют и пирофосфатные группы. Приводятся доказательства отнесения слабых полос поглощения 720–750  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектрах апатитов к симметричным колебаниям мостиковых связей P—O—P пирофосфатных групп; обнаружено существование P—O—P связей, параллельных и перпендикулярных гексагональной оси кристалла. Выявлены корреляции колебаний P—O—P связей с колебаниями гидроксильных групп, карбонатноион и оборотов в апатитах. На природных и синтетических образцах показана определяющая роль термического воздействия на процесс конденсации фосфатных тетраэдров, происходящий одновременно с упорядочением апатитовой структуры и увеличением размеров кристаллитов. Среди природных фосфатов кальция признаки конденсации тетраэдров, как правило, характерны для кристаллических апатитов эндогенного происхождения. Ил. 10, табл. 2, библи. 2.

УДК 535.343: 548.32

**Структурные особенности малокарбонатных фторгидроксилапатитов по данным инфракрасной спектроскопии.** Столповская В. Н., Занин Ю. Н. Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 29—33.

Методом ИК-спектроскопии исследованы природные малокарбонатные Ca—P-apatиты из разных месторождений, в основном эндогенного генезиса, с замещением в широких пределах фтора на гидроксильные группы и с близким к стехиометрическому содержанием фтора и кальция.

Подробно изучены спектры изоморфных  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов. Показано, что их положения в  $\text{PO}_4^{3-}$ -позициях неэквивалентны и определяются не содержанием карбонат-ионов в образце, а природой и концентрацией одновалентных анионов на шестерных осях.

Исследованы спектры OH-валентных и межмолекулярных колебаний. Обнаружено, что при совместном вхождении F и OH в решетку наблюдается неоднородность их позиций, характер которой зависит от взаимной концентрации этих анионов и свидетельствует о существовании определенного порядка в их распределении.

Высказывается предположение о возможном взаимодействии карбонат-ионов и гидроксильных групп. Ил. 3, библи. 6.

УДК 661.632 : 543.442.4

**ИК-спектры фосфатного сырья некоторых месторождений. Балло Ю. П., Кондакса Н. А., Султанова И. Г.** Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 33—38.

По данным ИК-спектров поглощения исследован состав фосфоритов ряда месторождений. Идентифицирован вид фосфатного вещества фосфоритов, представленного фторалатитом, франколитом, курскитом. Ил. 1, библ. 3.

УДК 548.0 : 538.113.56 : 535.34.083

**Электронный парамагнитный резонанс в изучении фосфатов кальция. Гилинская Л. Г.** Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 39—48.

Методом ЭПР проведено дальнейшее изучение изоморфных замещений в природных апатитах —  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ . Особое внимание уделено исследованиям, результаты которых расширили практическую значимость спектров ЭПР в апатите.

Детально изучены изоморфные замещения на оси  $b_2$  структуры апатита, отождествлены новые кислородсодержащие парамагнитные комплексы в ряду фторалатит → хлоралатит. С использованием соответствия парамагнитных центров с химическим составом установлены закономерности их появления в апатите. Рассмотрена роль парамагнитного кислорода.

Изучена природа парамагнитных ионных радикалов  $\text{PO}_3^{2-}$ , найдена корреляция их концентрации с содержанием урана в апатите. Рассмотрены возможности метода ЭПР для регистрации замещения фосфора серой и кремнием. Приведены примеры использования спектра ЭПР  $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  I в качестве индикатора структурного совершенства матрицы. Ил. 3, табл. 7, библ. 6.

УДК 559.752/757 : 549.261 : 550.84

**Исследование фосфоритов методом ЯГР на основе изотопа  $\text{Fe}^{57}$  Анчевский Э. В., Блисковский В. З., Липовецкая Н. В., Овсянников Е. А., Полосин А. В., Шпаер А. Г.** Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 48—55.

Приводятся результаты исследования фосфоритовых руд и выделенных из них минеральных фракций ряда месторождений методом ЯГР. Получены стандартные спектры и мессбауэровские параметры основных минералов фосфоритов. Произведены количественные определения железосодержащих минералов в рудах. Изучены фазовые превращения при прокатке минералов и минеральный состав глинистых фракций. Ил. 6, табл. 3, библ. 9.

УДК 553.64 : 549

**Электронный и сканирующий микроскопы в изучении апатитов и фосфоритов. Миртов Ю. В.** Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 55—59.

Показано отличие ультрамикроструктур, текстур и морфологии микрокристаллов апатита для седиментационных, остаточо-инфильтрационных, а также метаморфических фосфоритов при изучении их в электронном микроскопе. На конкретных примерах описаны особенности морфологии кристаллов различных типов фосфоритов, показана возможность использования этих признаков для решения генетических вопросов. Намечены пути дальнейшего углубления ЭМ исследований. Библ. 14.

УДК 543.226; 631.851

**О термическом анализе фосфоритов. Пылдме М. Э.** Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 59—62.

Описано исследование влияния формы навески, плотности образца в тигле и состава атмосферы в печи на результаты анализа фосфоритов различных месторождений. Предложено для получения воспроизводимых и сравнимых результатов использовать навески образцов в виде тонкого слоя. Показана возможность применения различной газовой среды для исследования структуры и состава фосфоритов. Ил. 6, табл. 1, библ. 5.

УДК 549.752/757

**Удельная поверхность фосфатов кальция фосфоритов различного типа. Красильникова И. Г., Борисова С. И.** Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 67—71.

Впервые методы низкотемпературной адсорбции азота проведено изучение удельной поверхности для фосфатных руд и минералов различных генетических типов фосфоритов. Приводятся величины удельных поверхностей, а также подробная характеристика физико-химических свойств фосфатных минералов. Сделан вывод о связи величины удельной поверхности с кристаллохимическими особенностями фосфатного минерала. Высказано предположение о влиянии на величину поверхности горных пород, степени их катагенетической измененности. Ил. 1, табл. 2, библ. 7.

УДК 549.752/757 : 543.226

**Термический анализ фосфатов кальция фосфоритов. Кузьмина Т. С.** Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 63—67.

Приводятся данные термогравиметрического исследования фосфатов кальция, выделенных из руд промышленных месторождений. Термическим анализом в фосфатах фиксируются сходства и различия, обусловленные содержанием и структурной позицией летучих компонентов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Установлено, что две стадии дегидратации минерала связаны с молекулярной водой. В фосфатах биогенного происхождения, по всей видимости, существуют и гидроксильные группы в позициях фтора на шестерной оси кристалла. Ил. 6, библ. 4.

**Плотность фосфатов кальция фосфоритов различных типов.** Блисковский В. Э., Беляков А. Ю. Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 72—77.

Термоградиентным методом изучена плотность 30 образцов фосфатов кальция различных фосфоритов.

Установлено, что плотность фосфатов зависит не только от содержаний  $\text{CO}_2$  в структуре минерала, но также и от дефицита ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и содержания молекулярной воды. Ил. 3, табл. 1, библ. 14.

**Водородсодержащие группировки в апатитах по данным ядерного магнитного резонанса и их геологическая интерпретация.** Вахрамеев А. М., Занин Ю. Н. Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 77—82.

Методом ЯМР установлено присутствие воды в форме  $\text{H}_2\text{O}$ , наряду с гидроксидом, в апатитах фосфоритов. Наибольшее количество молекулярной воды характерно для апатитов с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ . Резко понижено содержание молекулярной воды в апатитах фосфоритов, претерпевших катагенез, и молекулярная вода не выявлена в магматических и метаморфических апатитах. Ил. 5, табл. 1, библ. 15.

**Радиоактивные фосфоритов и использование ее в условиях производства.** Беляков М. А. Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 82—87.

Приведены результаты радиометрического анализа содержания урана, тория и калия в фосфоритах Кингисеппского, Маардусского, Егорьевского, Вятско-Камского и Чилнсайского месторождений.

Показана возможность определения в фосфоритах содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  по корреляции с ураном и по корреляции с суммарной естественной радиоактивностью. Измерение суммарной радиоактивности может быть использовано для контроля качества фосфоритной руды и для автоматизации технологических процессов добычи и переработки.

Предлагается по торью и калию оценивать содержание минералов, сопутствующих фосфориту и мешающих технологическим процессам переработки руды. Ил. 3, табл. 1, библ. 5.

**Радиоактивные элементы в фосфато- и апатитоносных породах Дальнего Востока и Сибири.** Фролов В. А., Рудык Ю. М. Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 87—91.

Рассмотрены особенности распределения радиоактивных элементов в фосфатоносных породах Удско-Селемджинского междуречья и в апатитах Южной Якутии. В первом случае радиоактивность в основном связана с фосфатом, а ее природа урановая. Коэффициенты корреляции между ураном и фосфором более 0,9.  $\text{Th}$  и  $^{40}\text{K}$  в количествах, не превышающих кларка, в осадочных породах сосредоточены в нефосфатной минеральной примеси.

Предполагается совместное накопление урана и фосфора в первичном осадке.

Апатиты Южной Якутии характеризуются резко выраженной ториевой природой радиоактивности, а коэффициент корреляции тория с фосфором среди основных минеральных разновидностей пород достигает 0,98.

Обращается внимание на широкие перспективы гамма-спектрометрии при поисково-разведочных и эксплуатационных работах на фосфатное сырье. Библ. 4.

**О радиоактивности альб-нижнесеноманских фосфатных пород и руд юга Оршанской впадины и смежных районов.** Зыков И. А., Копысов Ю. Г. Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 91—94.

Низкая естественная радиоактивность фосфатных пород и руд, хорошо коррелирующая с  $\text{P}_2\text{O}_5$ , обусловлена преимущественно ураном. Гамма-активность руд достигает 25—28 мкР/ч. Рассеянный уран (и торий) сорбирован главным образом фосфатным веществом (особенно с примесью гидроокислов Fe, глины и органики), а также лейкоксеном, мельникситом, измененным (окисленным) глаукоцитом и др. Есть и незначительная примесь их носителей — урановой черны, монацита, танталониобатов, циркона, цирколита, малакона, ильменита, рутила, уранинита и других акцессориев. Выявлены зависимости между количеством  $\text{P}_2\text{O}_5$  и урана,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и радиоактивностью, показателями гамма-каротажа и количествами  $\text{P}_2\text{O}_5$ , желваков, а также (через плотность) и продуктивностью руд, используемые для геологических и прогнозных целей при бескерновом бурении. Необходим учет и гамма-активности калия, сосредоточенного в основном в глаукоците. Табл. 1, библ. 8.

**О чувствительности спектров ЭПР к нестехиометрии состава апатита.** Гилинская Л. Г., Чайкина М. В., Занин Ю. Н. Исследование фосфатов кальция физическими методами. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 94—96.

Показана возможность регистрации нестехиометрии в составе апатита методом ЭПР. Для синтетических образцов с  $\text{Ca}/\text{P} < 1,67$  характерен спектр ЭПР атомарного водорода, что свидетельствует о наличии  $\text{HPO}_4^{2-}$ -групп и катионных вакансий в матрице.  $\text{PO}_3$  и  $\text{HCO}$ -ионные радикалы зарегистрированы в апатитах с  $\text{Ca}/\text{P} > 1,67$ . Установленное соответствие нестехиометрии с типом ЭПР-центра проверено на природных апатитах осадочного происхождения.

Табл. 1, библ. 7.