

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

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ФОСФОРИТОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1979

отбор проб, характеризующих каждый природный тип и разновидность руд, изучение вещественного состава проб и их обогатимости или возможности переработки без обогащения;

анализ результатов исследований и выделение геолого-промышленных типов руд с учетом природных типов и их технологических свойств; геометризация геолого-промышленных типов руд.

На каждой стадии изучения фосфоритного месторождения проведение типизации фосфоритных руд следует считать целесообразным. Наиболее полные данные по изменчивости состава руд, а следовательно, фактические данные для выделения геологических типов руд накапливаются в результате предварительной и детальной разведки, в процессе этих стадий проводятся, как правило, и технологические исследования. Следовательно, типизация фосфоритных руд наиболее полно освещается при предварительной и детальной разведке.

Следует также отметить, что в связи с прогрессом технологии обогащения и переработки даже и при эксплуатации месторождения встает необходимость дальнейшего изучения и типизации руд.

ЛИТЕРАТУРА

Алешин А. М., Борисов В. М., Кармышов В. Ф., Лыков М. В., Монтвилене А. Н. Получение фосфорной кислоты и аммофоса из рядовой руды месторождения Каратау.— «Химическая промышленность», 1976, № 7, с. 510—512.

Блисковский В. З. Обоганительная минералогия руд — самостоятельный раздел минералогической науки.— В кн.: Вещественный состав фосфоритных руд, М., 1975, с. 3—29. (Тр. ГИГХС, вып. 30).

Гиммельфарб Б. М., Тушина А. М., Смирнов А. И., Маймистова Р. И. Геологическое строение и типы руд фосфоритного месторождения Джанатас.— В кн.: Геология месторождений фосфоритов. М., 1962, с. 71—131. (Тр. ГИГХС, вып. 7).

Гиммельфарб Б. М., Тушина А. М., Смирнов А. И., Маймистова Р. И., Усанова В. Г. Вещественный состав и промышленные типы руд главнейших месторождений фосфоритов бассейна Каратау.— В кн.: Фосфориты Каратау. М., 1969, с. 37—124. (Тр. ГИГХС, вып. 13).

Смирнов А. И. Процессы формирования промышленных типов руд на фосфоритном месторождении Аксай.— В кн.: Геология месторождений горно-химического сырья. М., Госхимиздат, 1969, с. 209—236.

Тушина А. М., Наливкина А. И. Геологическое строение и типы руд Книгисепского месторождения.— В кн.: Геология месторождений фосфоритов. М., 1974, с. 32—51. (Тр. ГИГХС, вып. 26).

Цуцульковский В. Я., Юркова Л. А., Наливкина А. И., Смирнов А. И. Обогащение основных типов руд месторождения Тоолсе.— «Химическая промышленность», 1972, № 9, с. 43—44.

Шмельцова Ю. Ф., Демина Л. С. Фосфориты Телекского месторождения.— В кн.: Геология месторождений фосфоритов. М., 1974, с. 102—120. (Тр. ГИГХС, вып. 26).

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ФОСФОРИТОВ

В. З. БЛИСКОВСКИЙ

ГИГХС, Люберцы

Кальциевые фосфаты фосфоритовых залежей часто называют «апатитоподобными», подчеркивая тем самым химическое и структурное сходство их как с апатитом, так и между собой. В то же время минералы данной группы обнаруживают определенные вариации состава и свойств, благодаря чему здесь может быть выделено несколько разновидностей.

Первая классификация кальциевых фосфатов фосфоритов принадлежит А. Лакруа (Lacroix, 1910_{1,2}). В дальнейшем свои классификационные схемы предлагали В. Н. Чирвинский (Tschirwinsky, 1911), Я. В. Самойлов (Samoiloff, 1913), Д. МакКоннел (McConnell, 1958,

1973), А. И. Смирнов (1969); среди советских геологов особенно популярна классификация Г. И. Бушинского (1954, 1956). Все перечисленные авторы как основу выделения разновидностей фосфатных минералов рассматривали особенности их химического состава — в первую очередь содержание CO_2 и F.

Природа углекислоты в апатитоподобных фосфатах еще сравнительно недавно была предметом ожесточенной дискуссии; в противовес мнению об изоморфном вхождении карбонатных групп в структуру минералов (Gruner, McConnell, 1937; Белов, 1939; Борнеман-Старынкевич, Белов, 1953 и многие другие) высказывались взгляды о присутствии CO_3^{2-} в составе тонкодисперсных механических (Казаков, 1937; Соймонова, Слудская, 1939, 1941; и др.) или адсорбированных (У. Ньюман, М. Ньюман, 1961; Hendricks, Hill, 1950) примесей.

Единой точки зрения по этому поводу нет и в настоящее время. Однако не будем останавливаться на этом вопросе подробно. Отметим лишь, что имеющиеся ныне доказательства изоморфного вхождения углерода в решетку фосфатов фосфоритов (Смирнов, 1972; Кнубовец, 1976; McConnell, 1973) представляются нам вполне убедительными.

Сейчас перед исследователями встает другая проблема: все больше накапливается данных, показывающих, что изоморфизм углерода в апатитовой структуре может осуществляться не одним, а несколькими способами.

Это обстоятельство мы попытались учесть в предлагаемой схеме (см. табл. 6) систематики фосфатов фосфоритов, которая, таким образом, наряду с химическими, учитывает и структурные факторы. Рассмотрим характеристику выделенных разновидностей фосфатных минералов.

ФТОРКАРБОНАТАПАТИТ (ФРАНКОЛИТ) И ФТОРГИДРОКСИЛКАРБОНАТАПАТИТ

И. Д. Борнеман-Старынкевич и Н. В. Белов (1953) указывали, что самое естественное место для атомов углерода — в тетраэдрах вместо фосфора. Такой способ изоморфизма: $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ — является, пожалуй, общепризнанным. Его прямо подтверждают исследования Л. Г. Гилинской, М. Я. Щербаковой и Ю. Н. Занина (1970), проанализировавших методом ЭПР большую коллекцию апатитоподобных фосфатов; важным (хотя и косвенным) подтверждением служат соотношения между атомными количествами P и C в минералах (McClellan, Lehr, 1969; и др.).

В первую группу мы как раз и выделяем карбонатсодержащие апатиты с замещением $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$. Фтор в этих минералах может замещаться, а может и не замещаться гидроксильной группой.

Отметим сразу, что существенно фтористые фосфаты (3%F и более) с изоморфизмом $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$, так называемые фторкарбонат-apatиты, наиболее распространены в фосфоритовых месторождениях. Остановимся на них подробнее.

Осадочные фосфаты почти всегда представляют собой коллоидные, плохо окристаллизованные образования; концентрирование их в мономинеральные фракции сопряжено со значительными трудностями.

Несмотря на это, в литературе опубликовано довольно значительное количество подробных химических анализов сравнительно чистых фторкарбонат-apatитов (Смирнов и др., 1958; Смирнов, 1972; McClellan, Lehr, 1969; Reeves, Saadi, 1971; и др.). Несколько новых наших анализов приводится в табл. 1.

Поскольку анализируемый материал обычно включает некоторое количество тонкодисперсных примесей алюмосиликатов и других минералов, при оценке состава фосфатов часто оперируют не абсолютными содержаниями основных окислов, а их отношениями.

Химический состав

Тип фосфорита	Месторождение	P ₂ O ₅	CO ₂	F	CaO	MgO
Желваковый	Егорьевское, СССР	29,00	5,69	2,90	46,48	1,00
	Подбужское (фосф. древесины), СССР	32,40	5,22	4,30	48,72	1,00
	Чилисайское, СССР	29,00	5,01	3,45	47,10	1,60
Зернистый	Акашат (Ирак)	33,85	3,80	3,60	51,29	0,56
	Абу-Таргур (АРЕ)	33,40	2,46	3,10	47,46	0,40
	Восточное (САР)	35,30	2,41	3,95	51,94	0,80
Ракушечный	Кингисеппское, СССР	36,80	3,34	3,35	49,84	0,40
	Маарду, СССР	35,70	2,59	3,20	48,86	0,70
Микрозернистый	Джанатас, СССР	38,00	1,74	3,60	53,24	0,80
	Аксай, СССР	36,40	1,88	3,30	50,35	0,60
	Хубсугул, МНР	39,10	0,60	2,90	53,00	0,30
Коры выветриван.	Белкинское, СССР	39,50	1,10	3,82	56,56	Нет
	Телекское, СССР	37,80	1,43	3,51	54,60	»

* П. п. п. за вычетом CO₂.

На рис. 1 нанесены в координатах CO₂/P₂O₅ — CaO/P₂O₅ точки состава более чем 150 первично-осадочных фосфатов из месторождений различных типов (анализы наши и заимствованные из названных выше источников). Почти все эти образцы являются фторкарбонатапатитами, небольшое количество точек (ракушечные фосфаты) характеризует материал с некоторым недостатком фтора.

Этот график наглядно показывает, что в природных фосфатах (с замещением указанного типа) отношение CO₂/P₂O₅ плавно и непре-

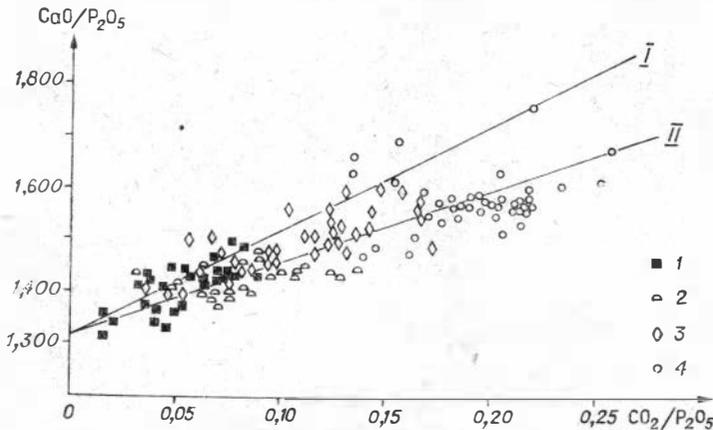


Рис. 1. График зависимости $CaO/P_2O_5 = f(CO_2/P_2O_5)$ в фосфатах различных фосфоритов.

Типы фосфоритов: 1 — микрозернистые; 2 — ракушечные; 3 — зернистые; 4 — желваковые. (Значения линий I и II см. объяснения в тексте).

некоторых франколитов, %

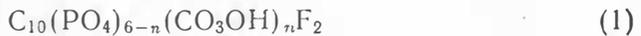
Fe ₂ O ₃ общ.	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	H ₂ O	Нераст. ост.	Прочие	-O=F	Сумма
3,56 0,39	1,15		1,11	2,90 4,35*	1,40 0,52		1,22 1,81	93,97 95,09
1,63	1,84	0,85	1,71	3,31	3,20		1,45	97,25
0,10 0,83	0,38	0,80 1,49 (Na ₂ O+K ₂ O)	1,80 2,32	2,12	0,16 0,65	3,40 (2,85 FeS ₂ , 0,55 C _{орг})	1,51 1,30	96,57 94,59
0,20	0,32		0,84	1,60	2,34		1,66	98,04
1,45	0,38	0,28 (Na ₂ O+K ₂ O)	0,50	2,04	0,57		1,41	97,54
2,39	0,25	0,24	0,76	—	0,78	1,25 (FeS ₂)	1,34	95,38
0,41 2,31	0,25 0,61	0,36 (Na ₂ O+K ₂ O)	0,50 0,76	0,40 0,40	1,64 2,33	1,14 (S _{сульфидит})	1,51 1,38	99,07 99,05
1,05	0,32	0,29 (Na ₂ O+K ₂ O)	0,50	0,60	0,85 SiO ₂	0,64 (C _{орг})	1,22	98,93
				0,92 1,19	0,30 2,46		1,60 1,47	100,60 99,52

ривно меняется почти от нуля до примерно 0,22—0,23. При этом величина отношения CO₂/P₂O₅ отчетливо согласуется с типом месторождения по классификации А. С. Соколова (1974). Для микрозернистых фосфоритов (Каратау, Скалистые горы) она не превышает 0,08, в фосфатах зернистого типа (Северная Африка, Ближний Восток, Средняя Азия) и ракушечных основная величина отношения лежит в интервале 0,08—0,16, в желваковых фосфатах — 0,15 и выше. Во вторичных фосфатах (на рис. 1 их точек нет) отношение CO₂/P₂O₅ редко превышает 0,10—0,12.

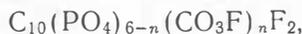
На графике отражается еще одна особенность химизма минералов данной группы — дефицит кальция в их молекуле.

При гетеровалентном замещении CO₃²⁻ → PO₄³⁻ сохранение электронеутральности структуры достигается, согласно Н. В. Белову (1939), заселением четвертой вершины тетраэдра ионами F⁻ или OH⁻ вместо O²⁻ (т. е. CO₃OH³⁻ → PO₄³⁻ или CO₃F³⁻ → PO₄³⁻).

В этом случае формулу фторкарбонатапатитов можно изобразить в виде



или



где n — количество атомов фосфора, замещенных углеродом.

В соответствии с формулами (1) на рис. 1 проведена линия I — теоретических значений CaO/P₂O₅ = f (CO₂/P₂O₅). Наблюдаемый разброс точек, особенно в области малых содержаний CO₂, отражает скорее всего погрешности анализов (но, возможно, и не только их).

Несмотря на это, отчетливо видно, что даже в левой части чертежа большая часть точек лежит ниже теоретических значений CaO/P₂O₅,

рассчитанных из формулы (1); с увеличением карбонатности растет и дефицит кальция в фосфатах.

На недостаток кальция во фторкарбонатапатитах ранее обращали внимание А. И. Смирнов и Д. МакКоннелл. При кристаллохимических пересчетах А. И. Смирнова (1972) этот дефицит покрывался за счет других катионов (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}). Такая методика вряд ли правомерна, ибо основное количество этих катионов, химически определяемых в фосфатах, находится все же в составе минералов-примесей.

Содержание натрия — элемента, который, всего вероятнее, способен к замещению кальция в фосфате, обычно ниже 1% (Смирнов, 1972; McClellan, Lehr, 1969). Тем более трудно допустить компенсирующую роль редких элементов — стронция, лантаноидов и т. д.; их максимальное количество в осадочных фосфатах можно определить в 0,6—0,7% (Блисковский, 1969).

Д. МакКоннелл (McConnell, 1938, 2, 1952 и др.) допускает несколько вариантов замены кальция: углеродом ($Ca^{4+} \rightarrow 2Ca^{2+}$), водой, оксидом. Первое из этих предложений резко критиковалось советскими исследователями (Борнеман-Старынкевич, Белов, 1940; и др.).

Недостаток ионов Ca^{2+} в реальных фторкарбонатапатитах ставит под сомнение правильность формул (1) с 10 атомами кальция в молекуле, а тем самым и упоминавшийся выше механизм компенсации валентностей ($CO_3OH^{3-} \rightarrow PO_4^{3-}$). Существование такого механизма не согласуется и с результатами Л. Г. Гилинской и др. (1970), полученными при исследовании осадочных фосфатов методом ЭПР.

Поскольку с увеличением содержания CO_2 дефицит кальция возрастает, логично предположить, что самый этот дефицит и есть способ компенсации зарядов. В таком случае формула фторкарбонатапатита приобретает вид



Зависимость $CaO/P_2O_5 = f(CO_2/P_2O_5)$ по формуле (2) отражает линия II (см. рис. 1). Отметим, что с такой гипотезой фактический материал согласуется значительно лучше.

Надо сказать, кстати, что способ сохранения электронейтральности путем создания дефектов в позициях Ca^{2+} вообще свойствен апатитовой структуре. Э. Берри (Berri, 1967) показал, что в бескарбонатных синтетических гидроксилатах дефицит Ca^{2+} объясняется присутствием (наряду с PO_4^{3-}) групп HPO_4^{2-} . А. Познер с соавторами (Posner e. a., 1960), У. Ньюман и М. Ньюман (1961) отмечали аналогичную черту фосфатной субстанции костей и зубов и т. д.

Формулы (1) и (2) выражают состав изоморфного ряда фторкарбонатапатитов в целом. Из рис. 1 следуют природные границы изоморфизма фосфора и углерода в этом ряду: фторапатит ($n=0$), с одной стороны, и фосфат желваковых фосфоритов — с другой (отношению $CO_2/P_2O_5=0,21$ отвечает $n=1,5$).

Последняя точка близко отвечает составу так называемого курскита в том смысле, который ему придавали В. Н. Чирвинский (1919) и Г. И. Бушинский (1954, 1956).

Г. И. Бушинский среди фторкарбонатапатитов выделял под названием «франколит» еще один фосфат, состав которого можно выразить формулой (1) при $n=0,8$. Но поскольку изоморфный ряд фторкарбонатапатитов непрерывен, то нет необходимости в специальных терминах для обозначения промежуточных его членов. Более соответствует сложившимся минералогическим традициям синонимия фторкарбонатапатита и франколита, т. е. применение обоих этих названий ко всему изоморфному ряду в целом (Блисковский, 1976).

Фосфор фторкарбонатапатитов замещается также серой и, видимо, по аналогичной схеме: $SO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$. Содержание SO_3 в фосфатах

Рис. 2. Термограмма фосфата из фосфорита Егорьевского месторождения.

обычно укладывается в пределы 0,5—2%, хотя может достигать и 3—4,5%.

Термическое поведение фторкарбонатапатитов рассмотрим на примере образца фосфата Егорьевского месторождения; его дериватограмма изображена на рис. 2.

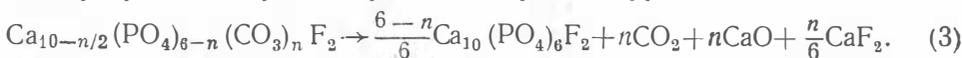
Первый прогиб на кривой *DTG* в интервале 80—258°C отвечает потере воды, которую мы считаем адсорбционной; ее количество в фосфате 0,92%. Следующий этап потери веса при 258—370°C сопрягается с политермическим экзопиком кривой *DTA* и объясняется выгоранием органического вещества. Количество его по кривой *TG* — суммарной потери веса — определяется в 0,62% (1,54—0,92%).

Потеря веса в интервале 370—640°C вновь связана с дегидратацией. Очевидно, что удаляемая в этом интервале вода (2,10%) имеет иную природу, чем адсорбционная, и связана в минерале более прочно по сравнению с последней. Эту стадию дегидратации сопровождает обширный эндоэффект *DTA*.

При 640—660°C начинается удаление CO_2 из структуры фторкарбонатапатита. Реакция протекает очень энергично, достигает максимума развития при 803°C и затем несколько замедляется. Содержание CO_2 , определенное по потере веса при температурах 640—1025°C, составляет 5,49%.

В разгаре декарбонатизации эндотермический прогиб на кривой *DTA* прерывается мощным экзопиком структурной перестройки минерала с переходом его во фторапатит.

Если принять для исходного материала формулу (2), то его фазовые превращения при этой реакции выразятся уравнением

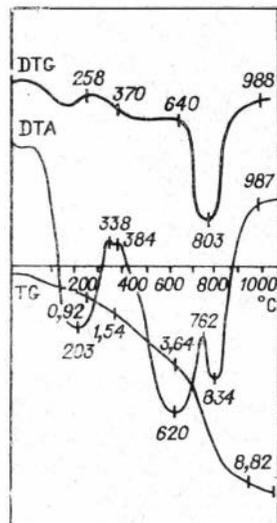


Для различных фторкарбонатапатитов возможны некоторые отклонения от изложенной схемы, которые обязаны разнице в содержаниях H_2O , CO_2 , органического вещества и т. д.

Следует отметить, что при прокаливании до 1040—1080°C удаляется не вся связанная в фосфате углекислота. В большинстве фторкарбонатапатитов из промышленных первично-осадочных руд количество остаточной CO_2 не превышает 0,2—0,3 абс.%, но иногда может быть заметно выше.

Материалы по термическому поведению фторкарбонатапатитов (франколитов) интересны кроме всего прочего еще и тем, что проливают некоторый свет на роль и природу воды в этих минералах — вопрос, пока еще недостаточно изученный.

Удаление адсорбционной воды в исследованных нами фосфатах проходит в интервале 80—250°C и не вызывает изменений оптических и рентгеновских параметров минерала. Эта форма воды присутствует, очевидно, на внутренней поверхности межкристалльных пор. Меньше всего такой воды в каратауском фосфате (0,1—0,3%), во фторкарбонатапатитах желваковых и зернистых руд ее содержание повышается до 0,6—0,8% и более. Вода, удаляющаяся при более высоких температурах — между адсорбционной водой и CO_2 (примерно между 220 и 650°C), в наших прежних работах (Блисковский и др., 1975) не совсем правильно именовалась конституционной. При удалении воды



несколько уменьшается показатель преломления фосфата, едва заметно возрастает параметр a_0 элементарной ячейки, но на кривой *DTA* не фиксируется никаких эффектов, говорящих о структурных перестройках. Интервал удаления этой формы воды «размазан», после прокаливания до 500°C регидратации не происходит, т. е. она ведет себя по типу «структурно-свободной» воды в терминологии Е. В. Рожковой и др. (К вопросу..., 1971).

Содержание ее, в общем, возрастает вместе с CO_2 (табл. 2), но при этом очень далеко от тех соотношений, которые имели бы место при замещении $\text{CO}_3\text{OH}^{3-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ (McConnell, 1973; Блисковский и др., 1975).

Поскольку количество структурно-свободной воды возрастает параллельно с содержанием CO_2 и дефицитом кальция, напрашивается вывод, что в решетке минерала эта вода в виде молекул H_2O занимает свободные позиции кальция. Формально это выглядит как замещение ионов Ca^{2+} водой, тем более, что молекулы H_2O в этом случае находятся в сфере электрического взаимодействия ионов.

Такой взгляд хорошо согласуется как с данными о химическом составе фосфатов, так и с существующими воззрениями на природу структурно-свободной воды. Необходимо, впрочем, заметить, что, если представления о молекулах воды в дефектах позиций Ca^{2+} структуры фосфата верны, то всех возможных положений H_2O они не исчерпывают. В современных фосфатах шельфа Юго-Западной Африки, в целом по химическому составу сходных с курскиком, содержание воды, удаляющейся после достижения 500°C , составляет 2,8—3,4%. Но здесь ее структурная роль может быть иной. Во всяком случае, эта ступень дегидратации локализована в относительно узком температурном интервале и сопровождается немедленной экзотермической перекристаллизацией фосфата во фторапатит (Блисковский, Батулин, Кузьмина, 1975).

К развиваемым выше представлениям близка идея о замене кальция оксонием $2/\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ (McConnell, 1973; Смирнов, 1969; и др.).

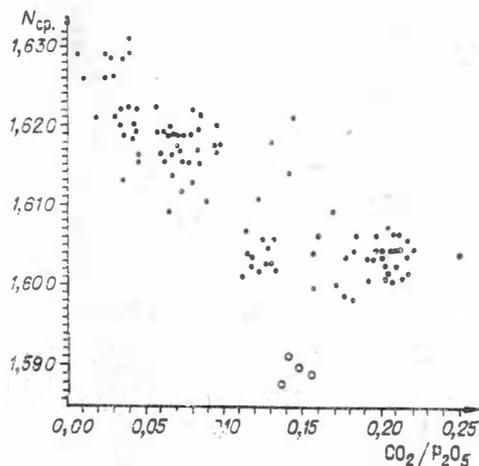
Едва ли не самое важное следствие из рассмотренных здесь вкратце сведений о химическом составе фторкарбонатапатитов заключается в следующем. Вхождение углерода в структуру апатита по схеме $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ сопровождается и другими изменениями: в минерале создается дефицит катионов Ca^{2+} , места которых занимает H_2O . Поскольку количество CO_2 аналитически обнаруживается легче, чем не-

Таблица 2

Содержание воды в некоторых образцах фторкарбонатапатитов

Тип фосфорита	Месторождение	Содержание в фосфате, %			
		P_2O_5	CO_2	H_2O	
				адсорбционной	структурно-свободной
Желваковый	Егорьевское	28,20	5,67	0,70	2,23
	Вятско-Камское	28,90	5,54	0,80	1,50
	Чилисайское	29,00	5,01	0,74	2,57
Зернистый	Восточное (САР)	35,30	2,41	0,80	0,80
	Акашат (Ирак)	33,85	3,80	0,64	1,30
	Марокко	34,80	2,61	1,28	1,09
Ракушечный	Кингисеппское	36,80	3,34	0,64	1,40
Микрозернистый	Джанатас	37,30	1,36	0,15	0,20
	Аксай	37,50	1,47	0,30	0,34
Вторичный	Флорида (США)	33,30	2,53	1,08	1,67
	Телекское	37,80	1,43	0,21	0,83

Рис. 3. Зависимость показателя преломления фосфатов $N_{ср}$ от отношения CO_2/P_2O_5 . Полыми кружками обозначены современные фосфаты со дна океана.



достаток Ca^{2+} или содержание «структурно-свободной» H_2O , оно обычно и используется как индикатор степени отклонения состава и свойств фосфата от фторапатита.

Четкую корреляцию с содержанием CO_2 обнаруживает плотность фторкарбонатапатитов. У фторапатита она равна $3,18 \text{ г/см}^3$, у егорьевского фосфата плотность падает до $2,87 \text{ г/см}^3$. Результатам термоградиентных измерений плотности осадочных фосфатов специально посвящена наша совместная с Ю. А. Беляковым статья¹.

На рис. 3 представлена зависимость среднего показателя преломления $N_{ср}$ от содержания CO_2 во франколитах различных месторождений. На график нанесены в основном данные А. И. Смирнова (1972), мы исключили лишь несколько точек с очень высоким содержанием SO_3 ($SO_3 > 3\% > CO_2$) и дополнили примерно тридцатью своими цифрами. Как видим, зависимость между $N_{ср}$ и CO_2/P_2O_5 достаточно отчетливая, но далека от пропорциональной, самые значительные отклонения связаны с современными фторкарбонатапатитами, содержащими большие количества воды.

Б. М. Масленников и Ф. А. Кавицкая (1956) отметили изменение параметра a_0 элементарной ячейки фосфата в зависимости от количества CO_2 в его структуре. Дж. МакКлеллан и Дж. Лер (McClellan, Lehr, 1969), детально исследовавшие этот вопрос, вывели гиперболическую функцию зависимости a_0 от количества атомов углерода в минерале; для фторапатита $a_0 = 9,36 - 9,37 \text{ \AA}$, для курскита (1,5 атома С) — $9,32 \text{ \AA}$. Аналогичную картину получил Р. Лежеро (LeGeros, 1965) для синтетических, в том числе очень высококарбонатных ($> 20\% CO_2$) фосфатов.

Параметр c_0 элементарной ячейки в природных франколитах имеет довольно постоянные значения: $6,88 - 6,89 \text{ \AA}$.

С увеличением содержания CO_2 ухудшается раскристаллизация минерала и понижается степень симметрии иона PO_4^{3-} .

В целом фторкарбонатапатиты, содержащие больше углекислоты, лучше растворяются в кислотах (в том числе лимонной), их фосфор лучше усваивается растениями при непосредственном внесении в почву (Бушинский, 1954, 1956; Смирнов, 1969; Caro, Hill, 1956; и др.).

Из данных М. А. Вейдерма (1964), И. Г. Красильниковой и С. И. Борисовой² следует, что фосфаты с высоким содержанием CO_2 имеют, как правило, и большую удельную поверхность. Однако прямого соответствия во всех этих случаях нет; возможно, потому, что превалирующую роль здесь играют другие факторы, сопровождающие изоморфизм $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$. Для растворимости это недавно показали Л. М. Кривошуккая с соавторами (1976), связав это свойство с искажениями структуры фосфата.

Отдельную самостоятельную подгруппу среди карбонатапатитов с замещением $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ составляют фторгидроксилкарбонатапа-

¹ См.: «Исследование фосфатов кальция физическими методами» (в печати).

² Там же.

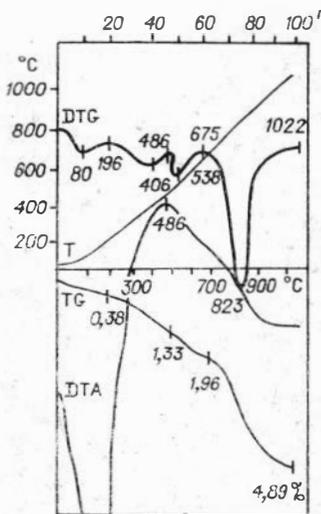


Рис. 4. Термограмма фосфата из фосфорита Кингисеппского месторождения.

титы — в них часть фтора (а в предельном случае весь фтор) замещена гидроксильной группой ($\text{OH}^- \rightarrow \text{F}$).

Отвечающая этому гидроксилу вода иногда устанавливается при термогравиметрических исследованиях. На рис. 4 изображена дериватограмма одного из образцов кингисеппской фосфатной ракушки. На кривой *DTG* в четко очерченном интервале 486—675°C 0,63%-ная (1,96—1,33%) потеря веса в основном отвечает, видимо, гидроксильной воде. Экзопик *DTA* означает, что данная ступень дегидратации сопровождается определенными фазовыми превращениями.

Вообще же определение гидроксильной воды в фосфатах затруднительно, обычно об их гидроксильном характере приходится судить по недостатку фтора.

Практически бескарбонатный гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ встречается в природе довольно редко и исключительно в эндогенных ассоциациях. Более часты, но также эндогенны фторгидроксилapatиты $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_2$ (Васильева, 1968) с незначительной примесью CO_2 .

Бесспорно, что в осадочных породах все гидроксильные (и фторгидроксильные) фосфаты содержат то или иное количество изоморфного углерода.

Гидроксилкарбонатапатитовый состав имеют биологические твердые ткани *in vivo*; Д. МакКоннелл (McConnell, 1973) выражает его формулой $(\text{Ca}, \text{X})_{10}(\text{P}_1\text{C})_6(\text{O}, \text{OH})_{26}$. Эти образования — кости и зубы позвоночных, створки некоторых раковин — играют заметную, а иногда и важную роль во многих фосфоритовых залежах. Однако в составе ископаемых фосфатов такого типа постоянно обнаруживается повышенное (по сравнению с минеральной частью живой ткани) количество фтора — вплоть до отвечающего стехиометрии фторкарбонатапатита.

Следовательно, флюоризация биологических апатитоподобных фосфатов идет путем захвата ими в диа- или эпигенезе фтора из окружающей среды (подземных или иловых вод) и связывания его в структуре.

Створки фосфатных раковин древних беззамковых брахиопод обол и лингулид, возможно и *in vivo*, были существенно фтористыми и имели фторгидроксилкарбонатапатитовую природу. Для современных лингулид это показали А. П. Виноградов (1937, 1944) и Д. МакКоннелл (McConnell, 1963).

В результате постседиментационной флюоризации вещество некоторых раковин было превращено во фторкарбонатапатит (франколит), сохранились также и фторгидроксилкарбонатапатитовые раковины. Те и другие сосуществуют на месторождениях ракушечных фосфоритов в Прибалтике³ (Блисковский и др., 1977).

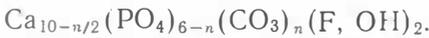
Флюоризация есть также необходимый этап формирования аутигенных фторкарбонатапатитовых стяжений, не связанных с костными образованиями. Оформление кристаллической структуры фосфата в этих стяжениях сопровождается, согласно наблюдениям Г. Н. Бату-

³ Ср. анализы фосфатной ракушки в табл. 1 и 3.

рина (1975), увеличением отношения F/P_2O_5 в осадке от 0,04—0,05 до 0,06—0,10 и выше.

Из сказанного следует, что в группе фосфатов с замещением $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ в условиях морского дна и верхних горизонтов земной коры фтористые разновидности — фторкарбонатапатиты являются термодинамически более устойчивой фазой по сравнению с гидроксилсодержащими. Геологически и термодинамически предопределен переход последних во фторкарбонатапатиты.

Формулу фторгидроксилкарбонатапатита, учитывая — по аналогии с формулой (2) — дефицит кальция, можно записать так:



Поскольку обычный способ образования этой субстанции заключается в постепенной флюоризации костного фосфата, можно не сомневаться в непрерывности изморфизма между фтором и гидроксильной группой. Относительно пределов замещения фосфора на углерод фактических сведений очень мало.

В литературе указывается, что гидроксильные карбонатзамещенные апатитоподобные фосфаты обычны для фосфоритоносных кор выветривания (McConnell, 1973; Занин, 1975). Химические анализы двух таких минералов даны в табл. 3. Однако чаще в этой обстановке фосфат представлен так называемым даллитом, который мы считаем принципиально иной фазой и ниже рассмотрим отдельно.

Замещение фтора гидроксильной группой увеличивает параметр a_0 элементарной ячейки фосфата; чистый гидроксилapatит имеет $a_0 = 9,42 \text{ \AA}$. В существенно гидроксильных фторкарбонатапатитах $a_0 = 9,40—9,41 \text{ \AA}$ и, видимо, не зависит от содержания CO_2 .

Сизоморфным вхождением OH-групп в апатитовую решетку возрастает также показатель преломления минерала, причем каждый процент H_2O увеличивает его на 0,008—0,0091. Для гидроксилapatита $N_0 = 1,649—1,651$ (Taborszky, 1972; McConnell, 1973).

Таблица 3

Химический состав некоторых фторгидроксил- и гидроксилкарбонатапатитов, вес. % *

Местонахождение образца	P_2O_5	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3 общ.	SiO_2	SO_3	CO_2	H_2O^-	H_2O^+	F	ZnO	Сумма (без O=F)
Кингисепп (фосфатная ракушка) (данные автора)	35,40	48,80	0,40	0,57	1,62	0,80	0,50	2,93	—	1,96	2,94	—	94,69
о. Святого Павла (Washington, 1929)	35,75	56,47	0,30	Нет	Нет	0,01	0,36	3,36	0,53	3,91	—	—	100,69
Сарысай, Центральный Казахстан (Попова, 1963)	36,60	52,90	—	1,70	0,14	—	—	2,50	—	3,20	1,10	2,10	99,78

* См. также анализы костных фосфатов со дна океана в статье П. Л. Безрукова, Г. И. Батурина и В. З. Блисковского в наст. сборнике.

Возвращаясь теперь к фторкарбонатапатитам, остановимся на процессе формирования минералов — членов этого изоморфного ряда. Отчетливая связь отношений $\text{CO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ с определенными генетическими типами фосфоритов (см. рис. 1) трактовалась ранее как следствие различных содержаний CO_2 в продуцирующих фосфаты водах (Смирнов, 1966 и др.).

Однако в последние годы А. С. Соколовым (1976) и нами (Блисковский, 1976) было показано, что различные содержания CO_2 во франколитах отражают в основном воздействие постгенетических (катагенетических) факторов.

В седиментационно-диагенетическую стадию на морском дне формируются фторкарбонатапатиты, по степени изоморфного замещения фосфора углеродом близкие к курскиту. Последующие катагенетические преобразования фосфоритов происходят в разных термодинамических условиях. Наиболее жесткими последние бывают в геосинклинальных районах (Каратау, Хубсугульский бассейн, Скалистые горы); погруженные на значительную глубину и перекрытые мощной толщей более молодых пород фосфориты здесь оказываются подверженными воздействию сравнительно высоких давлений и температур.

Менее интенсивными были катагенетические явления на месторождениях зернистых фосфоритов Африки, геотектоническую позицию которых Н. С. Шатский (1955) определил как молодые платформы. Наконец, для платформенных желваковых фосфоритов катагенез проходил в близповерхностных условиях — при низких температурах и давлениях.

Состав франколитов находится в равновесии с термодинамическими условиями катагенеза, причем при повышенных температурах и давлениях формируются и устойчивы франколитовые фазы с невысоким содержанием CO_2 (Блисковский, 1976). В регионально- и контакто-метаморфизованных фосфатах отношение $\text{CO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ близко к нулю.

Роль постгенетических процессов в формировании состава франколитов проиллюстрируем еще одним примером. Проведенными недавно исследованиями было установлено, что изотопный состав сульфатной серы фторкарбонатапатитов из многих подвергшихся выветриванию фосфоритовых залежей отвечает δS^{34} сульфата поверхностных вод (Гриненко и др., 1976). Следовательно, в этих случаях группа SO_4^{2-} зафиксирована в решетке фосфата в результате контакта породы с континентальными водами (а не осадка с водой океанической).

ПОДОЛИТ (ДАЛЛИТ)

Во вторую группу мы выделяем фосфаты с изоморфным замещением $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$. Предположение о существовании групп $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и замещении ими тетраэдров PO_4^{3-} выдвигается нами в настоящей работе впервые и пока еще не может считаться достоверно установленным.

Нельзя, однако, не отметить, что при трактовке имеющихся данных о некоторых фосфатных минералах именно эта концепция дает наилучшее приближение к действительно наблюдающимся соотношениям химических компонентов. Первым из таких минералов назовем подолит, открытый в начале века В. Н. Чирвинским (Tshirwinsky, 1907) в фосфоритовых конкрециях Приднестровья.

Подолит изучался в дальнейшем многими авторами. Все известные нам анализы его сведены в табл. 4 и хорошо согласуются с данными В. Н. Чирвинского, кроме анализа 6, по которому отрицается наличие в подолите углекислоты. Но CO_2 в данном случае определялась прокаливанием (Фурман, 1954, с. 79), а не кислотным разложением, как обычно. При этом не была учтена высокая термическая устойчивость

Химический состав подолита, вес. %

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P ₂ O ₅	36,44	37,08	39,04	36,18	36,11	41,40	36,73	36,80	38,10
CaO	51,31	50,72	51,15	49,79	46,82	54,55	52,24	53,00	52,36
MgO	—	—	—	0,35	—	—	0,58	0,40	0,40
Fe ₂ O ₃ +A ₂ O ₃	2,19	—	3,04 (Fe ₂ O ₃)	2,73	—	1,80	2,96	2,83 (Fe ₂ O ₃)	2,16
K ₂ O+Na ₂ O	1,11	—	—	0,30	—	—	0,44	—	—
CO ₂	4,18	4,32	3,90	4,43	4,39	Нет	5,81	4,00	4,31
F	0,26	0,29	Нет	0,57	0,23	0,36	0,18	0,33	0,55
H ₂ O	—	1,53	—	—	—	1,60	—	1,63	1,69
SiO ₂	4,87	4,18	3,25	3,25	5,18*	0,25	0,75	1,63*	1,65*
Прочие	0,56 (C _{орг})	0,52 (C _{орг})	—	0,65 (0,07 TiO ₂ ; 0,20 MnO; 0,38 C _{орг})	—	0,30 (Cl)	—	—	0,59 (SO ₃)
Сумма (—O=F) . . .	100,81	98,52	100,38	98,01	92,63	100,11	99,61	100,48	101,58

Примечание. 1, 2 — конкреции фосфоритов; 3 — почковидные натёки из внутренней полости конкреции (Tschirwinsky, 1907); 4 — конкреция фосфорита (Розанов, 1935); 5 — то же (Казаков, 1937; Казаков, Филиппова, 1940); 6 — материал из внутренней полости конкреции (Фурман, 1954); 7 — фракция удельного веса 3,08—3,12 из конкреции фосфорита (по данным А. И. Смирнова и В. П. Плотицкой); 8, 9 — фракции удельного веса +3,90 конкреций фосфоритов, наши данные. Звездочкой помечен нерастворимый остаток.

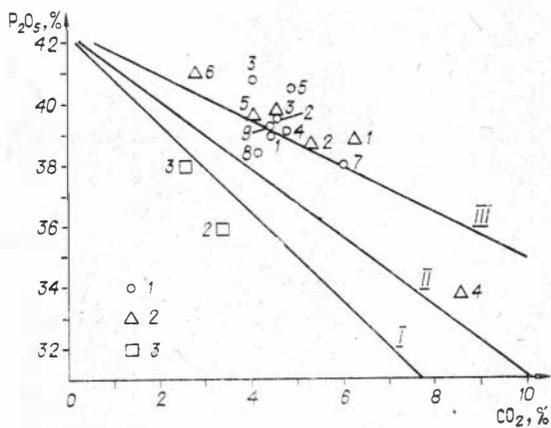


Рис. 5. Соотношение между содержанием P_2O_5 и CO_2 в подолитах (1), даллитах (2) и некоторых гидроксилкарбонатапатитах (3). Номера значков для подолитов отвечают анализам табл. 4, для даллитов — табл. 5, для гидроксилкарбонатапатитов — табл. 3. (Значения линий I—III см. объяснения в тексте).

при $1200^\circ C$ и заканчивается за температурной отметкой $1400^\circ C$ (Казак-ов, Филиппова, 1940).

Легко показать, что соотношение между P_2O_5 и CO_2 в подолите далеко от наблюдаемого при франколитовой ($CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$) схеме замещения. Сравним подолит с франколитами, близкими к нему по содержанию каждого из этих компонентов в отдельности.

В подолите с 38,10% P_2O_5 содержится 4,31% CO_2 (ан. 9 табл. 4). В джанатасском франколите (см. табл. 1) при таком же количестве P_2O_5 (38,46%) углекислоты всего 1,74%. С другой стороны, франколит из Акашата (Ирак), по содержанию CO_2 близкий к подолиту (3,80%), заключает всего лишь 33,85% P_2O_5 .

Эта особенность подолита иллюстрируется на рис. 5. При построении его мы учли, что все образцы подолитов табл. 4 загрязнены силикатными примесями. Исключив эти примеси, мы пересчитали содержания P_2O_5 и CO_2 на чистый фосфат; точки отражают соотношение CO_2 и P_2O_5 в этом чистом материале.

Прямые линии построены, исходя из теоретического соотношения CO_2 и P_2O_5 в фосфатах следующего состава:

- I. $Ca_{10}(PO_4)_{6-n}(CO_3OH)_n(OH, F)_2$;
- II. $Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(CO_3)_n(OH, F)_2$;
- III. $Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(C_2O_4)_n(OH, F)_2$.

Как видим (см. рис. 5), пять образцов подолитов идеально отвечают предположению о замещении $C_2O_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$. Имеющиеся отклонения не особенно велики и связаны, как нам кажется, с ошибками химических определений кальция (занижением в ан. 3 и 5 и некоторым завышением в ан. 8). Ни одна из точек не лежит в непосредственной близости от линий «франколитового» замещения I и II.

По нашей просьбе Р. Г. Кнубовец и В. Н. Столповская провели исследования ИК-спектров подолита. После нагревания до $400^\circ C$ с КВг (для удаления адсорбционной воды) в колебательном спектре минерала отчетливо проявилась полоса 3570 см^{-1} валентных колебаний гидроксильных групп и плечо в области вибрационных колебаний гидроксила. Они исчезают при прокаливании образца до $1000^\circ C$.

Таким образом, подтвердилась гидроксилapatитовая природа подолита, которую, основываясь на рентгенометрических данных, предполагали О. Д. Соймонова и Н. Н. Слудская (1939, 1941). Содержание воды, определенное нами в двух образцах по методу Пенфилда, составило 1,69 и 1,63%.

углекислоты подолита: декarbonатизация минерала — в отличие от рассмотренных выше карбонатзамещенных фосфатов — начинается лишь

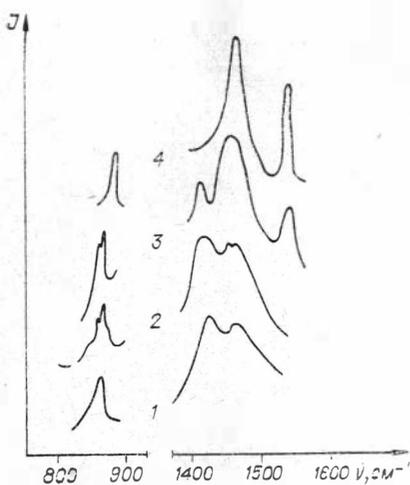


Рис. 6. Полосы колебаний карбонатных групп в апатитоподобных фосфатах.

1 — франколит (Столповская и др., 1975); 2 — подолит; 3 — подолит, прокаленный до 1000°C; 4 — карбонатапатит типа А (Bonel, 1972).

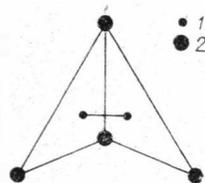


Рис. 7. Возможный способ объединения двух карбонатных групп в радикал $C_2O_4^{2-}$

1 — атомы С; 2 — атомы О.

На рис. 6, 2 представлен ИК-спектр подолита в области ν_2 - и ν_3 -колебаний карбонат-ионов. Наблюдаемые полосы поглощения 873, 1415 и 1460 cm^{-1} , в общем, аналогичны карбонатным группам франколита (рис. 6, 1) с замещением $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$.

Выше мы показали, что при уменьшении содержания P_2O_5 в подолите количество CO_2 возрастает гораздо быстрее, чем при «франколитовой» схеме замещения. Создается впечатление, что каждый тетраэдр PO_4^{3-} в подолите замещен таким углеродсодержащим радикалом, в который входит не один атом С, а больше.

Этот гипотетический углеродсодержащий радикал по природе своей должен быть близок к карбонатной группе, ибо при обработке соляной кислотой подолит растворяется с выделением углекислого газа.

Интересная конфигурация полос колебаний карбонатных групп в ИК-спектре подолита (см. рис. 6, 2). Они отчетливо усложнены дополнительными перегибами, указывающими на удвоение частот колебаний в данных интервалах, что, в свою очередь, может быть следствием удвоения числа групп.

Объединение двух карбонатных групп CO_3^{2-} в одну подобную тетраэдру пространственную структуру возможно, по нашему мнению, способом, представленным на рис. 7. Две плоские группы CO_3^{2-} имеют общее ребро, а атомы углерода связаны не только с кислородными атомами, но и друг с другом.

Радикал C_2O_4 двухвалентен, при замещении $C_2O_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ необходимо компенсировать уменьшение отрицательных валентностей.

Сделав это по аналогии с франколитом за счет ионов Ca^{2+} , приходим к упоминавшейся уже формуле $Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(C_2O_4)_n(F, OH)_2$. Для приднестровских подолитов $n \approx 0,5$, гидроксил резко преобладает над фтором.

Часто как синоним подолита употребляют термин «даллит»; эту синонимию предложил В. Шаллер (Shaller) еще в 1910 г.

Действительно, в химическом анализе впервые открытого даллита (Brögger, Backström, 1888) отчетливо просматриваются те же самые черты, что и у подолита. В минерале имеются H_2O и CO_2 , при значительном количестве последнего (6,29%) содержание P_2O_5 также весьма велико — 38,44%. Это много больше, чем следовало бы ожидать при замещении $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$.

Эта особенность часто игнорировалась, и уже в течение нескольких десятилетий даллит и подолит отождествляются не только между собой,

Химический состав даллитов, вес. %

Компоненты	1	2	3	4	5	6
P ₂ O ₅	38,44	38,40	38,57	32,40	38,60	39,92
CaO	53,00	53,65	53,16	54,10	53,04	51,44
Al ₂ O ₃	—	0,57	0,44	3,15*	Нет	—
Fe ₂ O ₃	0,79		0,34	—	0,17	—
K ₂ O+Na ₂ O	1,00	Нет	1,05	0,77	0,86	0,80
CO ₂	6,29	5,30	4,46	8,26	4,01	2,72
H ₂ O ⁺	1,37	2,10	0,72	1,32	1,90	2,83
H ₂ O ⁻	—	—	0,48	—	0,80	0,80
F	Нет	Сл.	0,19	—	Нет	0,03
Прочие	—	—	0,47	—	0,64	0,76
			(0,05 SO ₃ ; 0,40 SiO ₂ ; 0,02 Cl)		(0,04 SO ₃ ; 0,60 SiO ₂)	(0,34 MgO; 0,42 Cl)
Сумма (—O=F)	100,89	100,02	99,80	100,00	100,02	99,30

Примечание. 1 — Эдегарден, Бамле, Норвегия (Brögger, Backström, 1888); 2 — Муль-як, Керси, Франция (Lacroix, 1910); 3 — то же (McCconnell, 1938); 4 — Кангердлуарсук, Исландия (Böggild, 1920); 5 — о. Рождества (Занин, 1975); 6 — Блафтон, Огайо, США (McCconnell, 1960). Звездочкой помечены данные по разности.

но и оба приравняются к гидроксилкарбонатапатитам (McCconnell, 1938, 1958; Попова, 1963; Дир и др., 1966; и многие другие).

В табл. 5 сведено несколько опубликованных в литературе химических анализов даллитов. Соотношение CO₂ и P₂O₅ в этих минералах, рассчитанное, как и для подолитов, на чистые фосфаты, показано на рис. 5. Все точки, кроме одной (ан. 4 табл. 5), располагаются в непосредственной близости к прямой III, отвечающей замещению C₂O₄²⁻ → PO₄³⁻, и выше нее.

На графике рис. 5 нанесены также два гидроксильных аналога франколита, анализы которых мы приводили ранее в табл. 3. В работах Г. Вашингтона (Washington, 1929) и З. Д. Поповой (1963), из которых эти анализы заимствованы, рассматриваемые минералы названы даллитами. Рис. 5 наглядно иллюстрирует их отличие от истинных даллитов.

В анализах табл. 5 фтора почти нет. Очевидно, гидроксильные фосфаты с замещением C₂O₄²⁻ → PO₄³⁻ термодинамически более устойчивы, чем гидроксильные аналоги франколитов, и в отличие от последних не подвергаются флюоризации.

О физических свойствах подолита — даллита сведений очень немного. Параметры a₀ этих минералов отражают их гидроксильный характер: 9,40—9,41 Å. Удельный вес подолита 3,06 г/см³ заметно выше, чем у франколитов с близким содержанием CO₂. Это, кстати, также говорит в пользу предложенной нами формулы, согласно которой подолит имеет более «плотную», чем франколиты, структуру.

Показатель преломления *N_m* у подолита 1,635, у изученных даллитов он сильно колеблется, но, в общем, близок к этой цифре: 1,62—1,63. Характерно высокое двупреломление — 0,007—0,008, а иногда и более.

Термическое поведение даллитов специально не изучалось. Судя по цифрам, любезно сообщенным нам Ю. Н. Заниным, в двух образцах с о. Рождества потеря веса при прокаливании до 1000°C значительно уступает суммарному содержанию воды и CO₂. Весьма вероятно, что если и не вся углекислота, то значительная ее часть обладает, как и в подолите, высокой термической устойчивостью.

Интересно, что в природе даллит и подолит встречаются в принципиально различных обстановках. Фосфоритовые конкреции Приднестровья сформировались в условиях «глубинного эпигенеза», близких к метаморфической стадии изменения осадочных пород (Копелиович, 1965). Даллит же распространен в фосфоритоносных корах выветривания. Согласно Д. МакКоннеллу (McConnell, 1960) даллитом также сложены иногда ископаемые окаменелые зубы позвоночных.

При всем том оба термина обозначают, как нам кажется, один и тот же апатитоподобный фосфат с замещением $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$. Пределы изоморфизма в этом ряду пока не установлены. Неизвестно также, может ли указанный тип замещения сочетаться с описанным ранее франколитовым, но в принципе такая возможность не исключена.

Прежде чем перейти к следующей группе минералов, еще раз отметим, что иной — в сравнении с франколитом — характер изоморфизма фосфора и углерода в подолите не может вызывать сомнения. Что же касается конкретного способа замещения, то предлагаемый нами вариант $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ есть лишь гипотеза. Хотя некоторые факты и говорят в ее пользу, она, разумеется, требует дополнительного подтверждения методами структурного анализа.

КАРБОНАТАПАТИТ ТИПА А

Многолетнюю историю имеет вопрос о замещении карбонатными группами одновалентных анионов на шестерной оси апатитов по типу ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{F}^-$). Эта гипотеза была выдвинута еще в «доструктурный» период изучения апатитовых минералов А. Швантке (Schwantke, 1905). В соответствии с ней В. Н. Чирвинский и трактовал состав подолита, присвоив ему эмпирическую формулу $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$.

Позднее Д. МакКоннелл (Gruner, McConnell, 1937; McConnell, 1938_{1,2}, 1952; и др.), Н. В. Белов (1939) и другие авторитетные исследователи полагали, что такой изоморфизм неприемлем с кристаллохимических позиций. Противоположную точку зрения защищали М. Мемель (Mehmel, 1931), Ф. Кербер и Г. Тремель (Körber, Trömel, 1932), С. Хендрикс с соавторами (Hendriks e. a., 1932). Она и была подтверждена Р. Валлеем (Wallayes, 1954), который в 1954 г. синтезировал апатитоподобный фосфат состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ пропуская сухой CO₂ над гидроксилapatитом при 900°C.

Высокотемпературному синтезу по методу Р. Валлея и характеристике апатитоподобной фазы указанного состава посвящена обширная литература (Grombe e. a., 1967, 1968; Bonel, Montel, 1964; Bonel, 1972; Two types..., 1969 и многие другие). В цикле работ французских минералогов эта фаза получила название «карбонатапатит типа А» (в отличие от франколита с замещением $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$, названного «карбонат-apatитом типа В»).

Ж. Бонель (Bonel, 1972) показал существование изоморфного ряда между синтетическим гидроксилapatитом и карбонатапатитом типа А: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$. В этом ряду параметр a_0 элементарной ячейки плавно возрастает по мере замещения $2(\text{OH})^-$ на CO_3^{2-} от 9,42 до 9,56 Å.

Другая отличительная черта карбонатапатита типа А — положение полос колебаний групп CO_3^{2-} в его ИК-спектре: 883, 1465 и 1542 cm^{-1} (Bonel, Montel, 1964; Trombe e, a., 1967; Bonel, 1972) см. рис. 6, 4).

Д. МакКоннелл, и поныне скептически относящийся к замещению по типу карбонатапатита А, утверждает, что в природных условиях данная фаза ни разу не была обнаружена (McConnell, 1973). Это верно лишь отчасти в том смысле, что неизвестны природные фосфаты, полностью (или хотя бы в основном) представленные этим минералом. Тем не менее карбонатапатит типа А присутствует в виде изоморфной примеси в других, преимущественно карбонатгидроксильных фосфатах.

Дж. Эллиотт в ИК-спектре зубной эмали обнаружил два типа карбонат-ионов. Используя поляризацию спектров, он показал, что CO_3^{2-} -группы, дающие полосы поглощения при 800, 1540 и 1545 cm^{-1} , примерно параллельны шестерной оси апатита. Позиции этих групп как раз и отвечают замещению одновалентных анионов (F^- , OH^-). Другого типа CO_3^{2-} -группы — с полосами в области 873, 1412 и 1465 cm^{-1} — приблизительно перпендикулярны оси b_3 ; они занимают место PO_4^{3-} -тетраэдров.

Сравнивая интенсивности полос ИК-спектра, Дж. Эллиотт (Elliott, 1964, 1969) заключил, что в позициях фтора или гидроксильной группы (замещение по типу А) в изученном им материале находится всего 5—10% общего количества карбонат-ионов.

В. Н. Столповская с соавторами (1975) и Л. Винанд (Winand, 1968) наблюдали в ИК-спектрах различных даллитов полосы и плечи в области 1548—1572 cm^{-1} .

Р. Г. Кнубовец (1976) сообщает, что в ИК-спектрах поглощения некоторых фосфоритов (месторождений Кингисеппского, Тоолсе, Егорьевского) при увеличении толщины слоя образца и щели спектрофотометра фиксируются слабые дополнительные полосы колебаний CO_3^{2-} -групп в той же области, что и у карбонатапатита типа А.

Заканчивая рассмотрение карбонатапатита типа А, обратим внимание на еще один любопытный факт, касающийся взаимосвязи данной фазы с фосфатами подолитовой группы.

Ю. Н. Заниным и В. Н. Столповской (личное сообщение) и нами (см. рис. 6, 3, 4) установлено, что при прокалке даллитов и подолита и удалении их гидроксильных групп в ИК-спектре минералов появляется полоса колебаний групп CO_3^{2-} в области 1540—1550 cm^{-1} .

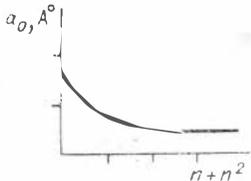
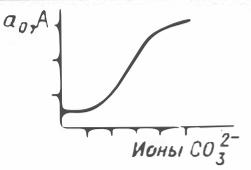
Это свидетельствует, что углеродсодержащие радикалы подолита ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) перегруппировываются и занимают места гидроксильных групп на шестерной оси кристалла, в результате подолит переходит в карбонатапатит типа А.

Подобные превращения для минералов с франколитовой схемой изоморфизма ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$) неизвестны.

* *
*

Прошло уже полвека с того времени, как была принципиально расшифрована структура апатита (Naray-Szabo, 1930; Mehmel, 1930). При дальнейших исследованиях обнаружено удивительное богатство и разнообразие деталей данной структуры, особенно в костных и осадочных фосфатах. Лишь самые грубые из этих деталей — наряду с химическим составом — были использованы в нашей классификации (табл. 6). Уже сейчас можно с уверенностью говорить о существовании деталей более низкого — в сравнении с отмеченными — порядка.

Фосфаты кальция фосфоритов

Тип изомерфизма углерода	Изомерфизм по оси b_3	Название, формула	Параметры a_0 кристаллич. ячейки	Поведение при нагревании	Распространение
$CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$	F_2	Фторкарбонатапатит (франколит) $Ca_{10-n} \cdot 2(PO_4)_6 \cdot n(CO_3)nF_2$ $n=0 \div 1,5$		Переходит во фтор-apatит при 750—850°C	Слагает огромное большинство промышленных фосфоритовых залежей и рудопроявлений первично-осадочного генезиса и кор выветривания
	OH, F	(Фтор) Гидроксилкарбонатапатит $Ca_{10-n/2}(PO_4)_6 \cdot n(CO_3)_n(F, OH)_2$			
$C_2O_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$	$OH \gg F$	Подолит (даллит) $Ca_{10-n/2}(PO_4)_6 \cdot n(C_2O_4)_n(OH)_2$	$a_0 = 9,40 - 9,42 \text{ \AA}$	Переходит в карбонатапатит типа А при 900—1000 °С	Фосфоритоносные коры выветривания, «зоны глубинного эпигенеза» фосфоритов
$CO_3^{2-} \rightarrow 2(OH)^-$		Карбонатапатит типа А $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$		Разлагается при $t > 1200^\circ C$	Как самостоятельная фаза получен только синтетически, в природе встречается в виде изоморфной примеси к даллиту

Так, ИК-спектроскопические данные В. Н. Столповской с соавторами (1975) и результаты наших термогравиметрических исследований свидетельствуют о том, что в группе франколита ионы CO_3^{2-} в позициях PO_4^{3-} могут иметь разную пространственную ориентировку. Известны апатитоподобные фосфаты, которые содержат группы HPO_4^{2-} , переходящие при нагревании в пирофосфатные радикалы $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ (Berry, 1967; и др.).

Изучение этих особенностей тем более важно, что все они, очевидно, отражают определенные физико-химические условия формирования и существования минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Батурин Г. Н. Современное и верхнечетвертичное фосфоритообразование на шельфах океанов. Автореф. докт. дис. М., 1975, 48 с.
- Белов Н. В. Об изоморфных замещениях в группе апатита.— «Докл. АН СССР», 1939, т. 22, с. 90—93.
- Блисковский В. З. Геохимия и особенности концентрации элементов-примесей в фосфоритах. Автореф. канд. дис. М., 1969, 25 с.
- Блисковский В. З. О курските и франколите.— «Литология и полезные ископаемые», 1976, № 3, с. 75—84.
- Блисковский В. З., Батурин Г. Н., Кузьмина Т. С. О фосфатном веществе некоторых фосфоритов со дна океана.— «Литология и полезные ископаемые», 1975, № 4, с. 3—9.
- Блисковский В. З., Колесникова В. М., Кузьмина Т. С. О фосфатах кальция из фосфоритов на севере Советской Прибалтики.— «Литология и полезные ископаемые», 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 фосфоритов. М., 1975, с. 105—141. (Тр. ГИГХС, вып. 30).
- Борнеман-Старынкевич И. Д., Белов Н. В. Об изоморфных замещениях в карбонат-апатите.— «Докл. АН СССР», 1940, т. 26, № 8, с. 811—813.
- Борнеман-Старынкевич И. Д., Белов Н. В. О карбонат-апатитах.— «Докл. АН СССР», 1953, т. 90, № 1, с. 89—92.
- Бушинский Г. И. О минералогии и классификации фосфоритов в связи с использованием их в сельском хозяйстве.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1954, № 1, с. 3—12.
- 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.
- Вейдерма М. А. О реакционной способности природных фосфатов.— «Труды Таллинского политехн. ин-та. Серия А», 1964, № 210, с. 305—314.
- Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря. Ч. II, III. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937, т. II, 225 с.; 1944, т. IV, 273 с. (Тр. биогеохим. лаб. АН СССР).
- Гилинская Л. Г., Щербакова М. Я., Занин Ю. Н. Углерод в структуре апатита по данным электронного парамагнитного резонанса.— «Кристаллография», 1970, т. 15, вып. 6, с. 1164—1167.
- Гриненко В. А., Блисковский В. З., Мигдисов А. А., Савина Л. И. Изотопный состав серы и углерода в фосфоритах.— В кн.: VI Всесоюз. симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. М., 1976, с. 13—14.
- Дир У., Хауи Р., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 5. М., «Мир», 1966, 408 с.
- Занин Ю. Н. Вещественный состав фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов. Новосибирск, «Наука», 1975, 310 с.
- К вопросу о классификации молекулярной воды в минералах. М., «Недра», 1971, 78 с.
- Казаков А. В. Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис. М., 1937, 74 с. (Тр. НИУИФ, вып. 139).
- Казаков А. В., Филиппова А. Г. Структурные связи CO_2 в минералах фосфоритных фаций.— В кн.: Научно-исследовательские работы по удобрениям, инсектофунгицидам и серной кислоте за 1937 год. М., Госхимиздат, 1940, с. 60. (Тр. НИУИФ, вып. 147).
- Кнубовец Р. Г. Результаты исследования фосфоритов методом инфракрасной спектроскопии.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 124—136.

Копелиович А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., «Наука», 1965. 312 с.

Криволуцкая Л. М., Занин Ю. Н., Григорьева Т. Н. Оценка степени совершенства кристаллической структуры апатитов различного генезиса методом фурье-анализа.— «Докл. АН СССР», 1976, т. 226, № 5, с. 1162—1165.

Маслеников Б. М., Кавицкая Ф. А. О фосфатном веществе фосфоритов.— «Докл. АН СССР», 1956, т. 109, № 5, с. 990—992.

Ньюман У., Ньюман М. Минеральный обмен кости. М., Изд-во иностр. лит., 1961. 270 с.

Попова З. Д. Фосфаты кальция месторождения Сарысай.— В кн.: Вопросы минералогии и геохимии месторождений Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1963, с. 218—246. (Тр. ИГН АН КазССР, т. 7).

Розанов С. Н. Химический и минералогический состав апатитов и фосфоритов СССР.— В кн.: Фосфоритованье. М.— Л., ОНТИ, 1935, с. 29—46.

Смирнов А. И. Генетическое значение изоморфных замещений в фосфатных минералах фосфоритов.— В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., «Наука», 1966, с. 260—266.

Смирнов А. И. К систематике фосфатных минералов фосфоритных руд.— Инф. бюл. «Промышл. горн.-хм. сырья и природных солей (техническая и экономическая информация)», НИИТЭХИМ, 1969, № 2, с. 7—11.

Смирнов А. И. Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М., «Недра», 1972. 196 с. (Тр. ГИГХС, вып. 14).

Смирнов А. И., Ивницкая Р. Б., Плотникова В. И., Фридман Н. Г. О минералогической природе фосфатного вещества фосфоритных руд.— «Труды ГИГХС». М., Госхимиздат, 1958, вып. 4, с. 5—41.

Соймонова О. Д., Слудская Н. Н. Рентгенографическое исследование фосфоритов СССР.— В кн.: Агрономические руды СССР. Т. V. М.— Л., ГОНТИ, 1939, с. 101—106. (Тр. НИУИФ, вып. 146).

Соймонова О. Д., Слудская Н. Н. Рентгенографическое изучение фосфоритов СССР.— В кн.: Агрономические руды СССР. Т. VI. М.— Л., ГОНТИ, 1941, с. 189—194. (Тр. НИУИФ, вып. 149).

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

Соколов А. С. Литология фосфоритоносных отложений — главный путь установления закономерностей образования и размещения фосфоритов.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 3—12.

Столповская В. Н., Архипенко Д. К., Занин Ю. Н. Инфракрасные спектры природных карбонатсодержащих апатитов из фосфоритов формации коры выветривания.— В кн.: Спектроскопия и рентгенография минералов. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 36—44. (Тр. ИГиГ СО АН СССР, вып. 271).

Фурман Е. П. О минералогии фосфоритовых месторождений «Приднестровья».— «Вопросы минералогии осадочных образований». Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1954, вып. I, с. 58—116.

Чирвинский В. Н. Фосфориты Украины. Петроград, 1919. 52 с.

Шатский Н. С. Фосфоритоносные формации и классификация фосфоритовых залежей.— В кн.: Совещание по осадочным породам. Вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 7—100.

Berry E. The structure and composition of some calcium — deficient apatites.— «Journ. Inorg. Nucl. Chem.», 1967, v. 29, N 2, p. 317—327.

Böggild O. Dahllit von Kangerdluarsuk.— «Zeit. für Krist.», 1920, Bd 55, Hf V/VI, S. 417—424.

Bonel G. Contribution a l'étude de la carbonatation des apatites. I-Sinthese et etude des proprietes physico — chimiques des apatites carbonatees du type A.— «Ann. Chim.», 1972, t. 7, N 2, p. 65—88.

Bonel G., Montel G. Sur une nouvelle apatite carbonatée synthétique.— «Compt. rend. Acad. Sci.», 1964, t. 258, N 3, p. 923—926.

Brögger W., Backström H. Über den Dahllite, ein neues Mineral von Ödegarden, Bamle, Norwegen.— «Ak. Stockolm, Öfv.», 1888, Bd. 45, S. 493—499.

Caro J., Hill W. Characteristics and fertilizer value of phosphate rock from different fields.— «J. of agricult. a. food chemistry», 1956, v. 4, N 8, p. 684—687.

Elliot J. The interpretation of the infrared absorption spectra of some carbonate — containing apatites.— In: Proceed. of Intern. Sympos. on the composition, properties and fundamental structure of tooth enamel. London, 1964, p. 20—50.

Elliot J. Recent progress in the chemistry, crystal chemistry and structure of the apatite.— «Calc. tissue research», 1969, v. 3, N 4, p. 293—307.

Gruner J., McConnell D. The probleme of carbonate-apatites. The structure of francolite.— «Zeit. für Krist.», 1937, Bd 97, Abt. A, Hf. 3, S. 208—215.

Hendricks S., Hill W. The nature of bone and phosphate rock.—“Proc. Nat. Acad. Sci. USA”, 1950, v. 36, N 12, p. 731—737.

Hendricks S., Jefferson M., Mosley V. The crystal structure of some natural and synthetic apatite-like substances.—“Zeit. für Krist.”, 1932, Bd. 81, Hf 5/6, S. 352—359.

Körper F., Trömel G. Untersuchungen über Kalkphosphorsäure und Kalk — phosphorsäure — Kieselsäure Verbindungen.—“Zeit für Electrochem.”, 1932, Bd 38, N 8a, S. 578—582.

Lacroix A. Sur la constitution mineralogique des phosphotites francaises.—“Compt. rend de L'Acad. Sci.”, 1910, t. 150, N 20, p. 1213—1217.

Lacroix A. Mineralogique de la France et de ses colonies. T. 4. Paris, 1910, p. 556.

LeGeros Z. Effect of carbonate on the lattice parameters of apatite.—“Nature”, 1965, v. 206, N 4982, p. 403—404.

McClellan G., Lehr J. Crystal chemical investigation of natural apatites.—“Amer. Miner.”, 1969, v. 54, N 9—10, p. 1374—1391.

McConnell D. A structural investigation of the isomorphism of the apatite group.—“Amer. Miner.”, 1938, v. 23, N 1, p. 1—20.

McConnell D. The probleme of the carbonate-apatites; a carbonate oxyapatite.—“Amer. Journ. Sci.”, 1938, v. 36, N 214, p. 296—303.

McConnell D. The probleme of the carbonate apatites. T. IV. Structural substitutions involving CO_3 and OH .—“Bull. Soc. franc. Mineral. Crist.”, 1952, t. 75, N 7—9, p. 428—445.

McConnell D. The apatite-like mineral of sediments.—“Econ. Geol.”, 1958, N 1, p. 110—111.

McConnell D. The crystal chemistry of dahllite.—“Amer. Miner.”, 1960, v. 45, N 1—2, p. 209—216.

McConnell D. Inorganic constituents in the shell of the living brachiopod *Lingula*.—“Geol. Soc. of Amer. Bull.”, 1963, v. 74, N 3, p. 363—364.

McConnell D. Apatite, its chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences. Wien—New York, 1973. 111 p.

Mehmel M. Über die Struktur des Apatites.—“Zeit. für Krist.”, 1930, Bd 75, S. 323—331.

Mehmel M. Beziehungen zwischen Kristallstruktur und chemischer Formel des Apatites.—“Zeit. für physikalische Chem.”, 1931, Abt. Bd. 15, S. 223—241.

Naray — Szabo S. The structure of apatite $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$.—“Zeit. für Krist.”, 1930, Bd. 75, s. 387—398.

Posner A., Stutman I., Lippincott E. Hydrogen bonding in calcium — deficient hydroxyapatites.—“Nature”, 1960, v. 188, N 4749, p. 486.

Reeves M., Saadi T. Factors controlling the deposition of some phosphate-bearing strata from Jordan.—“Econ. Geol.”, 1971, v. 66, N 3, p. 461—465.

Samoiloff J. Phosphorite.—In: Doelter's Handbuch der Mineralchemie. Dresden — Leipzig, 1913, S. 352—364.

Schwantke A. Über eine Pseudomorphose von Osteolith nach Kalispat und über kristallisierten Staffelit.—“Centr. f. Miner. Geol. und Paläont.”, 1905, N 21, S. 641—646.

Shaller W. The probable identity of podolite with dahllite.—“Amer. Journ. Sci.”, 1910, v. 30, p. 309—311.

Taborszky F. Chemismus und Optik der Apatite.—“Neues Jahrb. Mineral Monatsh.”, 1972, N 1, S. 79—91.

Trombe J., Bonel G., Montel G. Influence de la chaux sur la formation d'apatites carbonatées a haute temperature.—“Compt. rend. Acad. Sci. Ser.”, 1967, t. 265, N 20, p. 1113—1116.

Trombe J., Bonel G., Montel G. Sur les apatites carbonatées préparées a haute temperature.—“Bull. Soc. Chim. France”, 1968, N 4, 1708—1711.

Tschirwinsky W. Über Podolit, ein neues Mineral.—“Centr. für Miner. Geol. und Paläont.”, 1907, S. 279—287.

Tschirwinsky W. Zur Frage die mineralogische Natur der russischen Phosphorite.—“Neues Jahrb. Mineral., Geol. und Paläont”, 1911, Bd 2, S. 51—74.

Two types of carbonate substitution in the apatite structure.—“Experientia”, 1969, v. 25, N 1, p. 5—7.

Wallayes R. Étude d'une apatite carbonatée obtenue par synthese dans l'état solide.—In: Sillicon, sulphur, phosphates Colloq. of Intern. union of pure and applied chemistry. Münster, Verlag chemie, 1954, p. 183—190.

Washington H. Dahllite from St. Paul's rock (Atlantic).—“Amer. Miner.”, 1929, v. 14, N 10, p. 369—372.

Winand L. Etude physico-chimique de diverses carbonatapatites.—“Bull. Soc. Chimique France”, 1968, N 4, p. 1718—1721.