

УДК 543.422; 549.753.1; 661.632

М. ВЕЙДЕРМА, РЭНА КНУБОВЕЦ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТНОГО ВЕЩЕСТВА ОБОЛОВЫХ ФОСФОРИТОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В настоящей статье приведены результаты исследования структурных особенностей фосфатного вещества фосфоритов Маардуского и Кингисеппского месторождений и его превращений при термической переработке с использованием методов инфракрасной спектроскопии и рентгенографии.

Исследование фосфатного вещества оболочковых фосфоритов представляет значительный теоретический и практический интерес. Ранее для этого были применены методы химического, термического и кристаллооптического анализов, избирательного растворения и рентгенографии [1-7]. В настоящей работе с целью более подробного изучения его структурных особенностей использован метод инфракрасной спектроскопии.

В ИК-спектрах минералов в области до  $20\text{ }\mu$  в основном проявляются внутренние колебания сложных анионов, связи внутри которых сильнее, чем между другими атомами в кристалле. В первом приближении сложные ионы в решетке кристалла можно рассматривать как отдельные молекулы, симметрия которых искажена влиянием решетки в целом. Понижение симметрии иона в решетке приводит к полному или частичному снятию вырождения колебательных уровней, а также к появлению в спектре частот, запрещенных правилами отбора для симметричной конфигурации иона.

На рис. 1 схематично изображено изменение числа полос в спектре при изменении симметрии аниона  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Девять возможных колебаний этого аниона [8] в случае равноценности всех четырех связей Р—О, т. е. при тетраэдрической симметрии  $T_d$ , дают лишь две полосы спектра: асимметричное валентное колебание  $\nu_3$  в области  $1100\text{ см}^{-1}$  и асимметричное деформационное колебание  $\nu_4$  вблизи  $600\text{ см}^{-1}$ , так как полностью симметричное валентное колебание  $\nu_1$  у  $980\text{ см}^{-1}$  и симметричное деформационное колебание  $\nu_2$  вблизи  $400\text{ см}^{-1}$  запрещены. В случае равноценности трех связей из четырех (симметрия  $C_{3v}$ ) становятся активными колебания  $\nu_1$  и  $\nu_2$  и частично снимается вырождение трижды вырожденных колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$ . При неравноценности двух связей Р—О двум другим (точечная группа симметрии  $C_{2v}$ ) вырождение колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$  снимается полностью. Нако-

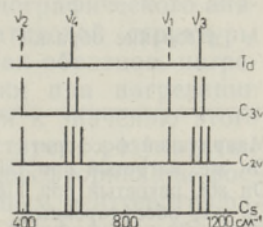


Рис. 1. Схематическое изображение изменения числа полос в ИК-спектре при снижении симметрии аниона  $(\text{PO}_4)^{3-}$ .



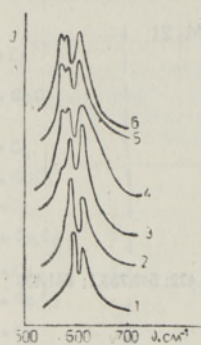


Рис. 2. Инфракрасные спектры природных фосфатов в области колебания  $\nu_4$  аниона  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . 1 — апатит, 2 — подольский фосфорит, 3 — каратауский фосфорит, 4 — маардуский фосфорит, 5 — кингисеппский фосфорит, 6 — егорьевский фосфорит.

нец, в случае, когда все четыре связи различны (симметрия  $C_s$ ), появляется еще одно изменение в спектре — снятие вырождения дважды вырожденного колебания  $\nu_2$ .

Наиболее чувствительным к структурным особенностям природных фосфатов является асимметричное деформационное колебание фосфатного аниона.

В зависимости от полного или частичного снятия вырождения этого колебания фосфориты могут быть разделены на два различных типа [9]. ИК-спектры фосфатов показывают\* (рис. 2), что апатит и подольский фосфорит имеют две полосы колебания  $\nu_4$  с частотами при 602 и 574  $\text{см}^{-1}$ , а в спектре егорьевского и оболочкового фосфоритов имеются три полосы — при 602, 574 и 562  $\text{см}^{-1}$ . Следовательно, оболочковые фосфориты относятся к типу, для которого характерно полное снятие вырождения колебания  $\nu_4$  аниона  $(\text{PO}_4)^{3-}$  и снижение симметрии фосфатного аниона до  $C_{2v}$ . В спектре каратауского фосфорита (месторождение Аксай) также различимы три полосы колебания  $\nu_4$ , но полоса при 562  $\text{см}^{-1}$  представлена лишь точкой перегиба.

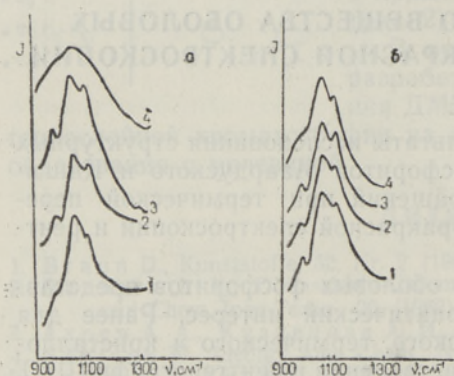


Рис. 3. Изменение колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$  аниона  $(\text{PO}_4)^{3-}$  маардуского (а) и кингисеппского (б) фосфорита при термической переработке. 1 — исходный образец, 2 — образец, нагретый при 750°С, 3 — то же, при 1150°, 4 — обесфторенный образец.

Следует отметить, что хотя относительная интенсивность полос колебания  $\nu_4$  разных фосфоритов различна, полностью расшифровать эту структурную информацию в настоящее время не представляется возможным. По-видимому, в определенной мере эти различия вызваны

#### Данные химического и рентгенографического анализов фосфоритов

Название образца	Содержание, %				Параметры кристаллической ячейки, Å	
	$\text{P}_2\text{O}_5$	F	$\text{CO}_2$ фосф.	$\text{CO}_2$ нарб.	a	c
Маардуский фосфорит	30,60	3,15	2,73	1,01	9,356	6,887
Он же, нагретый при 750°	31,60	2,98	2,30	0,09	9,363	6,887
Он же, нагретый при 1150°	32,55	2,09	0,05	0	9,373	6,884
Он же, обесфторенный	33,12	0,20	—	—	—	—
Кингисеппский фосфорит	27,80	2,81	3,57	2,66	9,353	6,887
Он же, нагретый при 750°	30,00	2,58	2,72	0,08	9,360	6,889
Он же, нагретый при 1150°	31,10	2,05	0,1	0	9,366	6,884
Он же, обесфторенный	31,60	0,28	—	—	—	—

\* ИК-спектры снимались на приборе ИК-20, образцы фосфатов готовились в виде суспензии в вазелиновом масле.



разной степенью вхождения карбоната в структуру фторапатита. Как известно, по приблизительным кристаллохимическим формулам, в фосфатном веществе егорьевского фосфорита 1,2—1,4 атома фосфора (из шести в молекуле фторапатита) — заменены углеродом, у оболочковых фосфоритов — 0,7 атома, а у фосфорита Аксай эта замена не превышает 0,5 атома [4, 7, 10].

Для определения изменений в колебаниях аниона  $(\text{PO}_4)^{3-}$  фосфатного минерала оболочковых фосфоритов в ходе термической переработки были исследованы продукты их нагревания в атмосфере воздуха в течение 3 ч при 750 и 1150°С, а также продукты их обесфторивания при 1250—1300°. Данные химического и рентгенографического анализов проб приведены в таблице. Для того чтобы различить карбонаты, входящие в состав фосфатного вещества и карбонатов (кальцита, доломита), применен метод избирательного растворения [7, 11]. Для выполнения рентгенографического анализа на медном излучении использовался дифрактометр УРС-50 ИМ. По данным химического анализа, в образцах, нагретых до 750°, практически отсутствует  $\text{CO}_2$  карбонатов, а в образцах, нагретых до 1150°, также  $\text{CO}_2$ , связанная с фосфатным веществом фосфорита.

ИК-спектры исходных фосфоритов и продуктов их нагревания и обесфторивания в области колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$  фосфатного аниона мало отличаются друг от друга (рис. 3) и совпадают с приведенными в [12, 13] спектрами.

Характерная особенность апатитов, как установлено ранее [14—16], — наличие водородной связи  $\text{F} \cdots \text{HO}$ , направленной вдоль гексагональной оси кристалла. Спектральным признаком присутствия этой связи является появление в спектре валентных колебаний гидроксильных групп с частотой 3540  $\text{см}^{-1}$  и наличие либрационных колебаний ОН-групп около 670  $\text{см}^{-1}$ . Названные полосы поглощения обнаружены в ИК-спектрах оболочковых фосфоритов, нагретых при 1150° (рис. 4).

В спектрах исходных образцов фосфоритов установить эти полосы поглощения ОН-групп не удалось даже при максимально возможной толщине слоя образца и увеличении щели ИК-спектрофотометра. Таким образом, подтвердилось ранее сделанное предположение [3] о переходе фосфатного вещества оболочковых фосфоритов (фторкарбонатапатита) во фторапатит нагреванием при 1050—1200°. По результатам рентгенографического анализа также установлено, что характерные для апатитовой структуры линии являются наиболее четкими в дифрактограммах образцов, нагретых при 1150°. Параметр  $a$  кристаллической ячейки при нагревании оболочкового фосфорита увеличивается и приближается к значению этого показателя у фторапатита (9,38), что соответствует результатам работ по исследованию других фосфатов [17—19]. При обесфторивании фосфоритов апатитовая структура разрушается. По данным рентгенографического анализа, обесфторенный фосфат из оболочковых фосфоритов состоит в основном из  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ .

Наконец, представляет интерес выяснение особенностей колебаний  $\text{CO}_3$ -групп в исследуемых фосфоритах. Из сравнения ИК-спектров кальцита, доломита и оболочковых фосфоритов в области колебания  $\nu_3$  аниона  $(\text{CO}_3)^{2-}$  следует, что в спектрах карбонатных минералов имеется одна

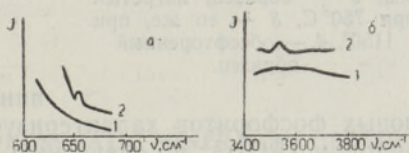


Рис. 4. Изменение ИК-спектров оболочковых фосфоритов при нагревании: а — в области либрационных, б — валентных колебаний ОН-групп. 1 — исходный образец, 2 — образец, нагретый при 1150°С.



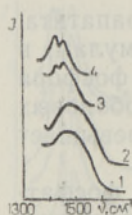


Рис. 5. ИК-спектры в области колебания  $\nu_3$  аниона  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . 1 — кальцит, 2 — доломит, 3 — кингисеппский фосфорит, 4 — маардуский фосфорит.

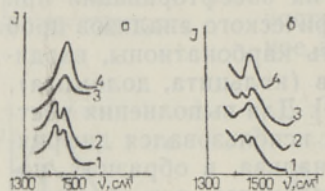


Рис. 6. Изменение ИК-спектров в области колебания  $\nu_3$  аниона  $(\text{CO}_3)^{2-}$  маардуского (а) и кингисеппского (б) фосфорита при термической переработке. 1 — исходный образец, 2 — образец, нагретый при  $750^\circ\text{C}$ , 3 — то же, при  $1150^\circ\text{C}$ , 4 — обесфторенный образец.

полоса поглощения колебания  $\nu_3$ , а в спектре фосфоритов две полосы (рис. 5). Это позволяет предположить снижение симметрии аниона  $(\text{CO}_3)^{2-}$  в фосфоритах и говорит в пользу представления о вхождении карбоната в фосфатный минерал оболочковых фосфоритов [1-7]. Две аналогичные полосы поглощения аниона  $(\text{CO}_3)^{2-}$  в спектре природного фторкарбонатапатита (франколита) при 1460 и 1430  $\text{cm}^{-1}$  обнаружены в [20-22]. По мере увеличения температуры нагревания фосфорита исчезает одна из полос в области колебаний карбоната (рис. 6). Причина сохранения второй полосы требует дальнейшего изучения. Не исключено, что в эту область попали полосы поглощения иных колебаний, например, деформационных колебаний гидроксильных групп.

## Выводы

1. Методом инфракрасной спектроскопии показано, что фосфатное вещество оболочковых фосфоритов характеризуется менее симметричным комплексным анионом  $(\text{PO}_4)^{3-}$  по сравнению с фторапатитом.
2. Установлено, что при нагревании до  $1150^\circ\text{C}$  в фосфатном веществе оболочковых фосфоритов образуется характерная для апатита водородная связь  $\text{F} \dots \text{HO}$ . Обесфторивание фосфоритов при более высоких температурах ведет к разрушению апатитовой структуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вейдерма М. А., Ансо Я. Я., Касесалу С. П., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 198, 233 (1962).
2. Лоог А., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 11, 229 (1962).
3. Вейдерма М. А., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 210, 315 (1964).
4. Смирнов А. И., В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород, М., 1966, с. 260.
5. Вейдерма М. А., Вескимяэ Х. И., Тр. научно-техн. конфер. Оболочковые фосфориты как сырье для химической промышленности, Таллин, 1968, с. 19.
6. Смирнов А. И., Промышленность горнохимического сырья и природных солей, № 2, 7 (1969).
7. Вейдерма М., Вескимяэ Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 8 (1971).
8. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., 1949.
9. Кнубовец Р. Г., Автореф. канд. дисс., М., 1970.
10. Смирнов А. И., Платова М. Н., Промышленность горнохимического сырья и природных солей, № 1, 5 (1970).
11. Silverman S. R., Fuyat R. K., Weiser I. D., Am. Mineralogist, 37, 211 (1952).
12. Печковский В. В., Тетеревков А. И., Мельникова Р. Я. и др., ЖПХ, 43, 482 (1970).
13. Вейдерма М. А., Вескимяэ Х. И., Материалы научно-техн. конфер. по проблемам фосфора и его производных, Л., 1971, с. 158.
14. Knubovets R. G., Afanasjev M. L., Habuda S. P., Spectroscopy letters, 2, No. 5, 12 (1969).
15. Кнубовец Р. Г., Смирнов А. И., Кристаллография, 15, 477 (1970).



16. Кисловский Л. Д., Кнубовец Р. Г., Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва, 99, 609 (1970).
17. Кавицкая Ф. А., Тр. ГИГХС, № 7, 280 (1962).
18. Смирнов А. И., Ивницкая Р. Б., Плотникова В. И., Фридман Н. Г., Тр. ГИГХС, № 4, 5 (1958).
19. Ando J., Matsuno S., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1915 (1966).
20. Bonel G., Montel G., C. R. Acad. Sci. (Paris), 258, 923 (1964).
21. Legeros R. Z., Trautz O. R., Legeros J. P., Klein E., Bull. Soc. Chim France, N° 4, 1712 (1968).
22. Winand L., Bull. Soc. Chim. France, n° 4, 1718 (1968).

Таллинский политехнический институт  
 Научно-исследовательский институт  
 горнохимического сырья

Поступила в редакцию  
 21/IV 1971

M. VEIDERMA, RENA KNUBOVETS

### OOBOLUSFOSFORIIDI FOSFAATSE AINE UURIMINE INFRAPUNASE SPEKTROSKOOPIA MEETODIL

Esitatakse andmed oobolusfosforiidi fosfaatse aine struktuuri ja selle muutumise kohta termilisel töötlemisel, kasutades infrapunast spektroskoopiat ja röntgenograafiat. Tehti kindlaks, et oobolusfosforiit erineb apatiidist fosfaatiooni madalama sümmeetria poolest. Fosforiidi kuumutamisel kuni 1150°C tekib vesinikside ning fosforiit läheneb struktuurilt apatiidile. Kõrgematel temperatuuridel ärastub fosforiidist fluor ja apatiidi struktuur laguneb.

M. VEIDERMA, RENA KNOUBOVETS

### AN INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF PHOSPHATIC MINERAL IN OBOLID PHOSPHORITE

The authors present results of a study of the structure of phosphatic mineral in obolid phosphorite and its changes at thermal treatment. Obolid phosphorite differs from apatite by a lesser symmetry of phosphate ion. When heating the obolid phosphorite up to 1150°C, a hydrogen bond is formed, and the structure of the obolid phosphorite becomes similar to that of apatite. At higher temperature the obolid phosphorite is defluorinated and the apatite structure is destroyed.