

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 μ 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 ν_3 в области 1100 см^{-1} и асимметричное деформационное колебание ν_4 вблизи 600 см^{-1} , так как полностью симметричное валентное колебание ν_1 у 980 см^{-1} и симметричное деформационное колебание ν_2 вблизи 400 см^{-1} запрещены. В случае равноценности трех связей из четырех (симметрия C_{3v}) становятся активными колебания ν_1 и ν_2 и частично снимается вырождение трижды вырожденных колебаний ν_3 и ν_4 . При неравноценности двух связей Р—О двум другим (точечная группа симметрии C_{2v}) вырожденные колебания ν_3 и ν_4 снимаются полностью. Нако-

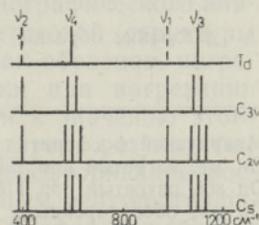


Рис. 1. Схематическое изображение изменения числа полос в ИК-спектре при снижении симметрии аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$.

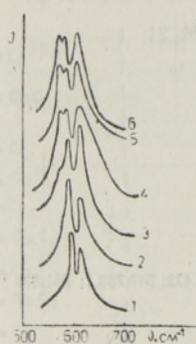


Рис. 2. Инфракрасные спектры природных фосфатов в области колебания ν_4 аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$. 1 — апатит, 2 — подольский фосфорит, 3 — каратауский фосфорит, 4 — маардуский фосфорит, 5 — кингисеппский фосфорит, 6 — егорьевский фосфорит.

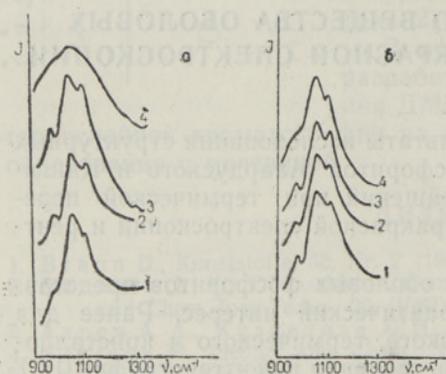


Рис. 3. Изменение колебаний ν_1 и ν_2 аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$ маардуского (а) и кингисеппского (б) фосфорита при термической переработке. 1 — исходный образец, 2 — образец, нагретый при 750°C , 3 — то же, при 1150° , 4 — обесфторенный образец.

нец, в случае, когда все четыре связи различны (симметрия C_s), появляется еще одно изменение в спектре — снятие вырождения дважды вырожденного колебания ν_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 ν_4 с частотами при 602 и 574 см^{-1} , а в спектре егорьевского и оболочкового фосфоритов имеются три полосы — при 602, 574 и 562 см^{-1} . Следовательно, оболочковые фосфориты относятся к типу, для которого характерно полное снятие вырождения колебания ν_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 ν_4 , но полоса при 562 см^{-1} представлена лишь точкой перегиба.

Следует отметить, что хотя относительная интенсивность полос колебания ν_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	
	P_2O_5	F	CO_2 фосф.	CO_2 карб.	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 CO_2 карбонатов, а в образцах, нагретых до 1150°, также CO_2 , связанная с фосфатным веществом фосфорита.

ИК-спектры исходных фосфоритов и продуктов их нагревания и обесфторивания в области колебаний ν_1 и ν_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 $\text{F} \dots \text{HO}$, направленной вдоль гексагональной оси кристалла. Спектральным признаком присутствия этой связи является появление в спектре валентных колебаний гидроксильных групп с частотой 3540 cm^{-1} и наличие либрационных колебаний OH -групп около 670 cm^{-1} . Названные полосы поглощения обнаружены в ИК-спектрах оболочковых фосфоритов, нагретых при 1150° (рис. 4).

В спектрах исходных образцов фосфоритов установить эти полосы поглощения OH -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 CO_3 -групп в исследуемых фосфоритах. Из сравнения ИК-спектров кальцита, доломита и оболочковых фосфоритов в области колебания ν_3 аниона $(\text{CO}_3)^{2-}$ следует, что в спектрах карбонатных минералов имеется одна

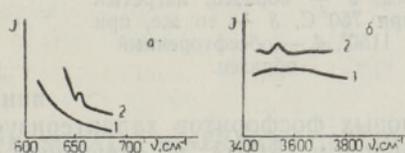


Рис. 4. Изменение ИК-спектров оболочковых фосфоритов при нагревании: *a* — в области либрационных, *b* — валентных колебаний OH -групп. 1 — исходный образец, 2 — образец, нагретый при 1150°С.

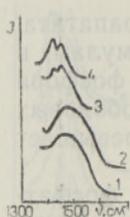


Рис. 5. ИК-спектры в области колебания ν_3 аниона $(\text{CO}_3)^{2-}$. 1 — кальцит, 2 — доломит, 3 — кингисеппский фосфорит, 4 — маардуский фосфорит.

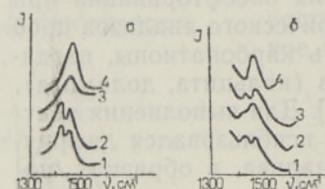


Рис. 6. Изменение ИК-спектров в области колебания ν_3 аниона $(\text{CO}_3)^{2-}$ маардуского (а) и кингисеппского (б) фосфорита при термической переработке. 1 — исходный образец, 2 — образец, нагретый при 750°C , 3 — то же, при 1150° , 4 — обесфторенный образец.

полоса поглощения колебания ν_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 см^{-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° в фосфатном веществе оболочковых фосфоритов образуется характерная для апатита водородная связь F...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. Кнубовевтс Р. 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., Иврицкая 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.