

УДК 553.64 : 548.32 : 552.4 : 543.429.23 (477)

Е.А. Калиниченко¹, А.Б. Брик¹, А.М. Калиниченко¹,
В.А. Гаценко¹, О.В. Франк-Каменецкая², Н.Н. Багмут¹

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: abrik@igmof.gov.ua

² Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования
"С.-Петербург. гос. ун-т"
199034, г. Санкт-Петербург, Россия, Университетская наб., 7/9
E-mail: ofrank-kam@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ АПАТИТОВ ИЗ РАЗНЫХ ПОРОД ЧЕМЕРПОЛЯ (СРЕДНЕЕ ПОБУЖЬЕ) ПО ДАННЫМ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

С помощью методов ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹H, ¹⁹F, ²⁹Si и ³¹P и электронного парамагнитного резонанса проведено изучение кристаллохимических особенностей апатитов из пород разного химического состава и генезиса Чемерпольского участка (Савранская рудная зона, Среднее Побужье): метаморфизованных базитов, амфиболитов, кристаллосланцев, гнейсов и метасоматических гранитов. В исследованных апатитах в колоннах анионов наблюдается изоморфизм F⁻ → OH⁻, особенности которого зависят от типа породы, содержащей апатит. Это приводит к формированию структурных нанокластеров разных типов, содержащих ионы F⁻ (кластеры F_I – F_I – F_I, обозначенные F(1), и F_I – OH – F_{II}, обозначенные F(2)) и OH-группы (кластеры OH – OH, обозначенные OH(1), и F – OH – F – F, обозначенные OH(2)). В исследованных образцах присутствуют молекулы воды в разном структурном окружении — в газовой-жидких включениях (H₂O_{вкл.}) и фиксированные в структуре (H₂O_{стр.}), обнаружены парамагнитные центры — кислородные F⁻ – O⁻ – F⁻ и OH⁻ – O⁻ и примесные ионы Mn²⁺. Установлено, что апатиты из разных пород различаются типом и количеством структурных нанокластеров ионов F⁻ и OH-групп, парамагнитных центров, формами внедрения воды в структуру. Показано, что радиоспектроскопические характеристики апатита отражают условия его кристаллизации и могут быть использованы при определении генезиса пород разного типа и состава.

Ключевые слова: апатит, структурные кластеры, изоморфизм, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, метаморфические породы, метасоматические породы.

Введение. Апатит — наиболее распространенный фосфорсодержащий аксессуарный минерал ряда горных пород, встречается в магматических, а также в контактно и регионально метаморфизованных породах [1–3, 6–11]. Среди природных апатитов преобладает фторапатит (ФАП). Замещения F⁻ → OH⁻ приводят к образованию в структуре нанокластеров гидроксилфторапатита (ГФАП) [1, 2, 8, 10, 11]. Важнейшим фактором образования гидроксиллапатита (ЛАП) и фторгидроксиллапатита

(ФГАП) служит водная среда [7, 8]. Предполагается, что соотношение количества ионов F⁻ и OH⁻ в структуре отражает температуру образования апатита, причем содержание F ниже в апатитах высокотемпературных карбонатитов [13]. Закономерности и формы вхождения воды в структуру, их связь с условиями образования апатита исследованы недостаточно.

Для изучения кристаллохимических особенностей апатита широко используются методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1–3, 6, 7, 10, 11, 15, 16]. Несмотря на большой объем исследований, многие особенности изо-

© Е.А. КАЛИНИЧЕНКО, А.Б. БРИК,
А.М. КАЛИНИЧЕНКО, В.А. ГАЦЕНКО,
О.В. ФРАНК-КАМЕНЕЦКАЯ, Н.Н. БАГМУТ, 2014

морфных замещений в анионной и катионной подрешетках структуры апатитов остаются невыясненными, мало изучена взаимосвязь характеристик дефектов структуры с условиями кристаллизации (перекристаллизации) апатита.

Цель данного исследования — изучение особенностей изоморфизма апатита из разных горных пород, различающихся между собой по минералого-геохимическим характеристикам и условиям образования, в том числе определение типов и количества структурных дефектов и форм воды, входящей в структуру.

Объекты экспериментальных исследований. Изучены поликристаллические монофракции апатита, выделенные из разных пород Чемерпольской структуры (Савранская рудная зона, Среднее Побужье) [4, 5, 9]. Интерес к породам структуры обусловлен тем, что с ними связана золоторудная минерализация. К тому же, в исследуемых биотитовых, кварц-гранатовых и гранатовых амфиболитах зафиксировано повышенное содержание титана, в отдельных пробах биотитовых амфиболитов — платины. Породы, из которых были выделены апатиты, различались по минеральному, химическому составу и условиям образования. Информация об исследованных образцах и породах, из которых они были выделены, представлена в разделе "Характеристика исследованных образцов".

Методы исследования. Монофракции апатита исследовали методами ЯМР на ядрах ^1H , ^{19}F , ^{29}Si и ^{31}P и ЭПР. Спектры ЯМР регистрировали на импульсном спектрометре *AVANCE-400 (Bruker)* в двух режимах: без вращения образцов (стационарный ЯМР) и при вращении образцов под магическим углом (ЯМР высокого разрешения — *MAS ЯМР*) и частоте вращения 5 кГц. Спектры регистрировали при комнатной температуре или при нагреве *in situ* (в измерительной ячейке) в диапазоне температуры $T = 20\text{—}300$ °С. Химические сдвиги δ сигналов ЯМР измеряли в миллионных долях (м. д. (ppm)) относительно тетраметилсилана (ТМС). Ширину линий $\Delta\nu_{1/2}$ определяли на полувысоте. Для сопоставления и анализа полученных данных были зарегистрированы спектры ЯМР ^1H синтетического ГАП и ЯМР ^{31}P биоапатита костной ткани.

Общее количество ОН-групп и фтора в исследованных образцах определяли по данным спектров стационарного ЯМР на ядрах ^1H и ^{19}F соответственно. В качестве эталона для определения содержания ОН-групп использова-

ли природный тальк (4,8 мас. % H_2O), фтора — обр. 10—67,4 (2,13 мас. % F по данным химического анализа).

Методом ЭПР исследовали сигналы от парамагнитных центров (ПЦ) — O⁻-центров и ионов Mn^{2+} . Спектры регистрировали при комнатной температуре на радиоспектрометре РЭ-1306 (длина волны $\lambda = 3,2$ см) при частоте модуляции магнитного поля 100 кГц.

Петрографическая характеристика апатитосодержащих пород. Породы, из которых выделены апатиты, по петрографическим и геохимическим признакам были разделены на 11 групп. Нами исследованы образцы апатитов из таких апатитосодержащих пород.

1. Биотитовые амфиболиты: обр. 10—67,4, 10—69,7, 10—82,3, 10—85,2, 10—156,8 — полосчатые среднезернистые породы, состоящие из, %: олигоклаза — 40—50, железистой роговой обманки — 25—35, аннита — до 15, ильменита — 6—8, до 12 и кварца — до 5. В небольшом количестве в породах присутствуют сфен (1—2), пирит и циркон. Детальная характеристика пород дана в [4, 5, 9], особенности рудной минерализации описаны в [12]. Апатит наблюдается в количестве 0,8—1,8 %. По минералого-петрографическим и химическим особенностям биотитовые амфиболиты отнесены к базитам, измененным в условиях изохимического метаморфизма амфиболитовой фации.

2. Кварц-гранатовые амфиболиты: обр. 35—41,4, 35—45 — породы с единичными гигантскими порфиробластами розового альмандинового граната и неявно полосчатой среднезернистой основной массой. Породы состоят из, %: коричнево-зеленой магнезиально-глиноземистой роговой обманки — 35—45, андезина — 30—40, альмандина — 10—15, кварца — 7—15, ильменита — 6—8, до 10, неравномерно распространенных аннита и флогопита — 1—5 и апатита — 1—1,6. В небольшом количестве зафиксированы сульфиды, мусковит, который развивается по плагиоклазу, хлорит, сфен и калишпат.

Породы преобразованы в условиях, близких к изохимическим (наблюдается незначительный привнос кремнезема). *PT*-условия преобразования пород соответствуют амфиболитовой фации метаморфизма. Оценка *PT*-условий преобразования пород здесь и далее представлена в работе [5, табл. 2].

3. Гранатовые амфиболиты (обр. 10—287,5): неявно полосчатые породы с мелкими пор-

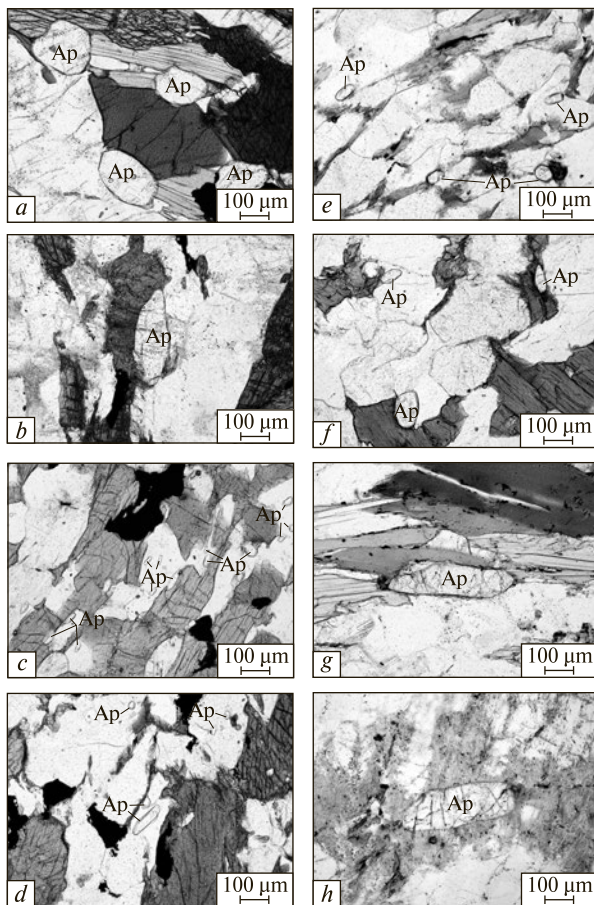


Рис. 1. Морфологические особенности апатита групп пород: 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 7 (e), 8, обр. 10–281 (f), 10 (g), 9 (h)

Fig. 1. The morphologic features of apatite of rock groups: 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 7 (e), 8, sample 10–281 (f), 10 (g), 9 (h)

фириблантами алмандинового граната размером 0,5–2 мм. В состав пород входят, %: коричнево-зеленая магнезиальная роговая обманка — 60–65, алмандиновый гранат — 10–15, анортит-битовнитовый плагиоклаз — 10–15, кварц — 7–10, ильменит — 6–8 и апатит — 1–1,5. Пирит, сфен, микроклин и вторичный мусковит, который развивается по плагиоклазу, — 1% и менее. Отличия от предыдущих образцов: наличие высококальциевого плагиоклаза, снижение количества кварца, отсутствие биотита, меньший размер зерен граната, ниже содержание кремнекислоты и выше — железа [4]. *PT*-условия преобразования пород соответствуют границе гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма, но эти данные не подтверждаются минеральным составом пород, т. к. здесь полностью отсутствуют пироксены.

4. Гранатовые амфиболиты (обр. 13–115,7) состоят из, %: алюмомагнезиальной роговой обманки — 50–55, битовнита — 15–25, алмандинового граната — 10–15, кварца — 5–10, ильменита — 5–6, флогопита — 2–3. Установлено менее 1% апатита, сфена, калишпата, пирита, халькопирита, арсенопирита.

Выделение амфиболитов пробы в отдельную группу было основано на значительных различиях в содержании элементов группы железа относительно метабазитов групп 1–3 и кристаллосланцев групп 5, 6: повышенное содержание Ni (300, по сравнению с 8–80 г/т в метабазитах и кристаллосланцах других групп), Cr (300 и 4–10), Co (50 и 2–20). *PT*-условия преобразования пород соответствуют амфиболитовой фации метаморфизма. Более полное описание высокотитанистых гранатовых метабазитов Чемерпольской структуры дано в работе [5].

5. Биотит-роговообманковые кристаллосланцы калишпатизированные (обр. 9–81,7). Минеральный состав, %: калишпат — 25–30, роговая обманка — 20–30, плагиоклаз — 20–25, биотит — 10–15, клинопироксен — 5–10, кварц — до 5. В небольшом количестве присутствуют ильменит, апатит, циркон.

6. Турмалин-биотитовые кристаллосланцы дистенсодержащие (обр. 10–300). Минеральный состав, %: кварц — 45–50, биотит — 25–30, турмалин — 10–20, плагиоклаз — ~ 5, дистен — 3–5, ильменит — 1–2. Акцессорные минералы: апатит, циркон, монацит.

7. Биотитовые плагиогнейсы гранатсодержащие: обр. 10–307,7 с минеральным составом, %: кварц — 40–45, плагиоклаз — 25–30, биотит — 20–25, гранат — 5, ильменит — 1–3, до 5, амфибол — 1–2, апатит — ≤1, клинопироксен, хлорит, мусковит — менее 1. Акцессорные минералы: циркон, монацит.

Гранат-биотитовые плагиогнейсы (обр. 13–132,6). Минеральный состав, %: кварц — 30–40, биотит — 20–25, андезин-лабрадор — 20–25, алмадин — 10–15, ильменит — 5–7; апатит, циркон, пирит — менее 1.

8. Алюмосиликатные метасоматизированные породы неясного генезиса. Биотитовые кварцито-гнейсы (обр. 10–270) с минеральным составом, %: кварц — 55–65, андезин — 20–25, биотит — 15–20, ильменит, гранат, турмалин, амфибол — 1–2. Акцессорные минералы: апатит, циркон. Биотит-амфиболовые кварцито-гнейсы: обр. 10–280, 10–282 с мине-

ральным составом, %: кварц — 50—55, андезин-лабрадор — 15—25, амфибол — от 5 до 20—25, биотит — от 2—5 до 15—20, гранат — 2—5, ильменит — 1—2, апатит — <1. В небольшом количестве (<1 %) отмечены сфен, клинопироксен, циркон, монацит.

9. Мигматитоподобные плагиогранитоиды биотитовые хлоритизированные, мелкозернистые такситовые: обр. 52—13, 52—33, 52—65,7, 52—70, 52—76 с минеральным составом, %: олигоклаз — 40—55, кварц — 25—40, хлорит — 15, ильменит — до 5, мусковит, биотит — 1—2. Апатит — в аксессуарных количествах, также встречается монацит. Микроклин присутствует в виде отдельных прослоек, которые составляют в породе не более 5 %.

10. Мигматитоподобные биотитовые плагиогранитоиды с прослойками микроклина): обр. 51—34,4, 51—39,6, 51—40, 51—41,6, 51—84, 51—100 состоят из, %: олигоклаза — 35—50, кварца — 30—45, биотита — 5, до 15—25, ильменита — 1—3. Микроклин присутствует в виде отдельных прослоек в породе (5—20 %), количество его увеличивается с глубиной. Аксессуарные минералы: монацит, циркон.

11. Мигматитоподобные двуполевошпатовые гранитоиды (обр. 12—37,2, 12—3, 12—4). Минеральный состав, %: кварц — 30—35, олигоклаз — 20—25, микроклин — 20—25, биотит — 5—10, мусковит — 5—7, гранат — 3—5, турмалин — 2—3, силлиманит — 1—2, сульфиды, хлорит, монацит, циркон — <1.

Гранитоиды групп 9—11 отнесены авторами к метасоматическим образованиям, далее именуемым как метасоматические граниты.

В исследованных породах содержится 0,12—1,6 % апатита. Наибольшее содержание апатита характерно для высокотитанистых амфиболитов (породы 1—4 групп).

Морфологические особенности апатита различных групп демонстрирует рис. 1.

Апатит группы 1 представлен бесцветными кристаллами в форме призм со сглаженными очертаниями, удлиненных шестиугольников и ромбов или изометрическими зернами (рис. 1, *a*). Размеры зерен 0,05—0,56 мм, характерны зерна 0,2—0,3 мм с коэффициентом удлинения $K_y = 1,03—1,64$, редко 2—3. Присутствуют малочисленные игольчатые кристаллы длиной менее 0,1 мм "закалочного" апатита. В апатите часто наблюдаются пузырьковые и минеральные включения. Минерал встречается в ассоциации с ильменитом и сфеном.

В породах группы 2 чаще всего встречаются удлиненные зерна столбчатой и неправильной формы, расположенные согласно кристаллизационной сланцеватости, размером 0,1—0,35 мм и $K_y = 2—2,72$, присутствуют округлые зерна, близкие к изометричным с $K_y = 1,2—1,4$ (рис. 1, *b*). Отмечены отдельные гигантские, сильно удлиненные кристаллы — до 1,5 мм с K_y до 8, имеющие положительное удлинение (обр. 35—45,0).

Апатит из метабазитов группы 3 существенно меньшего размера (0,03—0,12 мм по удлинению с $K_y = 1,1—4,2$), присутствует в виде удлиненных прямоугольных или игольчатых кристаллов при примерно равном соотношении (рис. 1, *c*). В апатите из амфиболитов группы 4 преобладают мелкие игольчатые разновидности размером 0,05—0,14 мм с $K_y = 2—5,25$ (рис. 1, *d*). Морфология апатита групп 3 и 4 указывает на закалочную природу пород.

Апатит группы 5 (обр. 9—81,7) представлен мелкими кристаллами — в виде коротких призм и неправильной формы со сглаженными очертаниями размером 0,03—0,13 мм и $K_y = 1,2—1,5$, встречаются малочисленные мелкие игольчатые кристаллы размером <0,05 мм.

Апатит группы 6 (обр. 10—300) представлен преимущественно короткопризматическими кристаллами со сглаженными очертаниями — 0,1—0,2 мм с $K_y = 1,2—1,85$.

Апатит группы 7 представлен длиннопризматическими кристаллами со сглаженными очертаниями — 0,04—0,15 мм с $K_y = 2—3,2$ (рис. 1, *e*). Реже встречены короткопризматические, до изометричных, зерна.

В образцах группы 8 наблюдаются длиннопризматические, до игольчатых, кристаллы размером 0,02—0,4 мм с $K_y = 2,1—5,7$ (рис. 1, *f*). Реже фиксируются короткопризматические кристаллы — 0,08—0,2 мм с $K_y = 1,3—1,6$.

Апатит из метасоматических гранитов скв. 52 (группа 9) представлен в основном короткопризматическими кристаллами со сглаженными очертаниями (0,06—0,25 мм с $K_y = 1,2—1,4$) (рис. 1, *g*). В меньшем количестве присутствуют длиннопризматические кристаллы 0,04—0,15 мм с $K_y = 2,2$ и единичные удлиненные кристаллы 0,11—0,40 мм с $K_y = 2,8—3,1$. Для биотитовых плагиогранитов скв. 51 (группа 10) характерны призматические кристаллы апатита со сглаженными очертаниями (0,11—0,58 мм с $K_y = 1,6—4$), встречается мелкий короткопризматический апатит 0,06—0,08 мм с $K_y =$

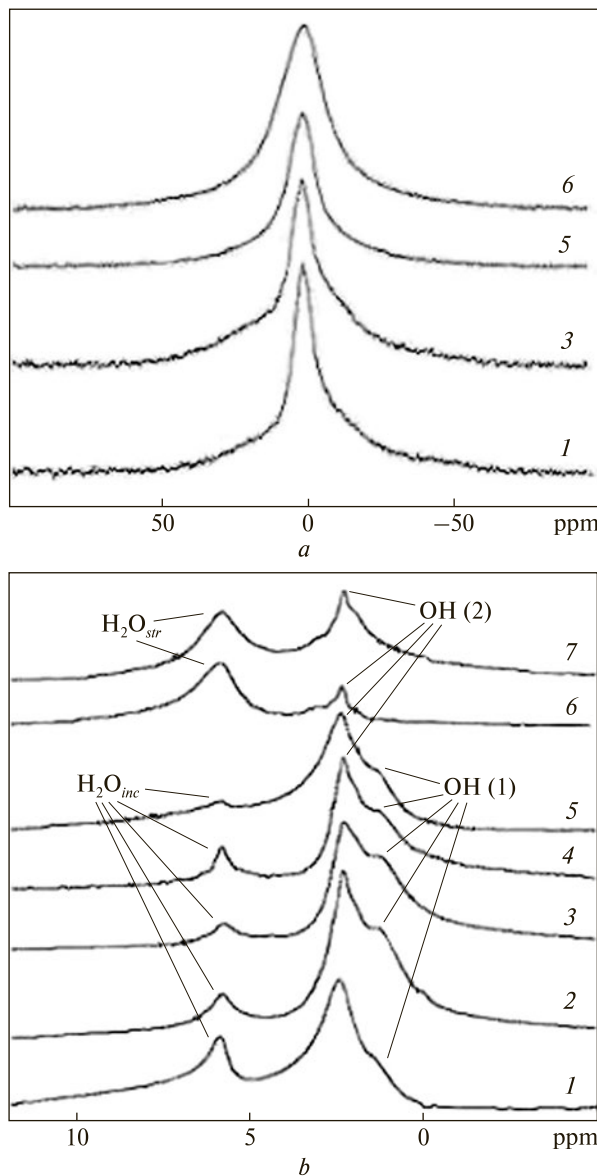


Рис. 2. Спектры: *a* — стационарного ЯМР ^1H , *b* — MAS ЯМР ^1H : обр. 10–67 (1), 35–41 (2), 13–115 (3), 10–300 (4), 10–282 (5), 52–76,6 (6) и 51–100 (7). Указаны линии, обусловленные протонами молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{вкл}}$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$ и OH-групп во фрагментах OH(1) и OH(2)

Fig. 2. ^1H NMR spectra: *a* — stationary ^1H NMR, *b* — ^1H MAS NMR of samples: 10–67 (1), 35–41 (2), 13–115 (3), 10–300 (4), 10–282 (5), 52–76,6 (6) and 51–100 (7). The lines due to protons of OH-groups in the OH(1) and OH(2) clusters and molecules of $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$ and $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ are indicated

= 1,1–1,8 (рис. 1, *b*). В гранитах скв. 12 (группа 11) присутствует мелкий короткопризматический апатит со сглаженными очертаниями размером 0,04–0,07 мм и $K_y = 1,4–1,7$.

Результаты экспериментальных исследований. ЯМР ^1H . Спектры стационарного ЯМР ^1H большинства образцов разрешаются слабо. Раз-

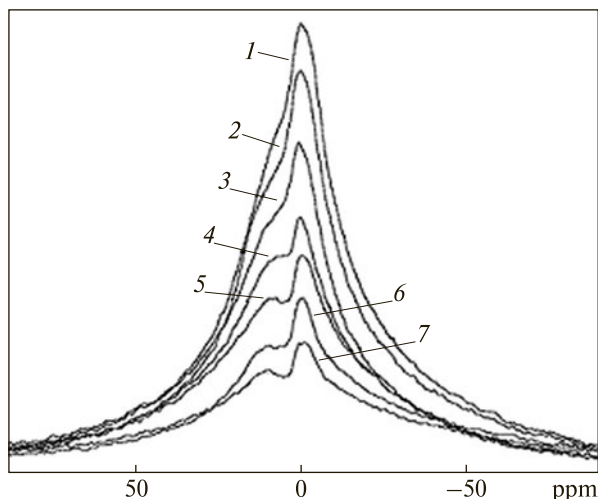


Рис. 3. Спектры стационарного ЯМР ^1H обр. 52–76,6: исходный образец (1) и после прогрева при температуре $T = 150$ (2), 350 (3), 550 (4), 750 (5), 850 (6) и 950 °C (7) соответственно

Fig. 3. ^1H NMR spectra of 52–76.6 sample: original sample (1) and after annealing at temperatures of $T = 150$ (2), 350 (3), 550 (4), 750 (5), 850 (6) and 950 °C (7)

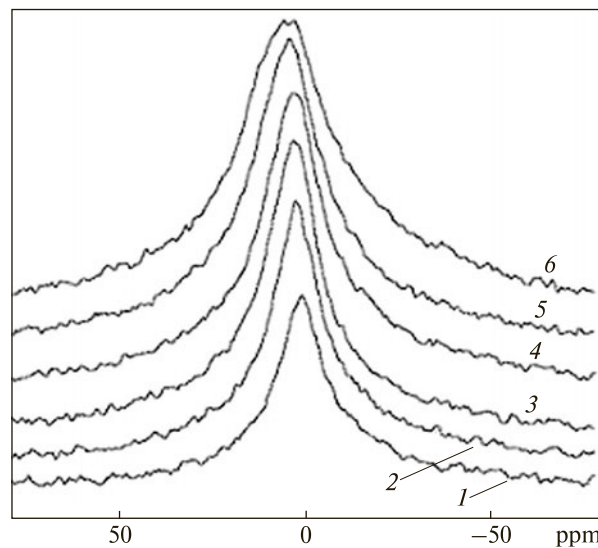


Рис. 4. Спектры стационарного ЯМР ^1H обр. 52–76,6, зарегистрированные *in situ*: при температуре $T = 20$ (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250 (5) и 300 °C (6) соответственно

Fig. 4. *In situ* ^1H NMR spectra of 52–76.6 sample at temperatures of $T = 20$ (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250 (5) and 300 °C (6)

деление на компоненты наблюдается в спектрах апатитов из метаморфических пород, представленных в основном двумя слабо разрешенными компонентами на $\delta \approx 3,0$ м. д. (рис. 2, *a*, кривые 1, 3, 5). По полученным данным было определено общее количество Н-содержащих групп в исследованных образцах.

В спектрах MAS ЯМР ^1H апатитов из пород 1, 2, 4 и 6–8 групп наблюдаются три компоненты на (в м. д.): $\delta_1 \sim 1,5$ ($\Delta\nu_{1/2} = 1,2$), $\delta_2 \approx 2,1$ – $2,6$ ($\Delta\nu_{1/2} = 1,4$) и $\delta_3 \approx 5,85$ ($\Delta\nu_{1/2} = 0,65$) (рис. 2, *b*, кривые 1–5; табл. 1). Интенсивность компоненты на δ_2 заметно выше, чем компоненты на δ_1 . Для спектров апатитов из 9 и 10 групп пород характерны две компоненты (рис. 2, *b*, кривые 6 и 7) на (в м. д.): $\delta_2 \approx 2,3$ – $2,7$ ($\Delta\nu_{1/2} = 1,6$ – $2,1$) и $\delta_3 \approx 5,8$ – $6,3$ ($\Delta\nu_{1/2} = 1,2$ – $3,3$).

Компоненты на химическом сдвиге $\delta = 1$ – $2,5$ м. д. обычно относят к ОН-группам в анионных каналах апатита, на $\delta = 4,5$ – 7 — к молекулам H_2O , адсорбированным на поверхности ($\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$), захваченным в газовой-жидких включениях ($\text{H}_2\text{O}_{\text{вкл}}$) и фиксированным в структуре ($\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$) [2, 15]. Области δ для протонов ОН-групп и молекул H_2O достаточно разнесе-

ны и не перекрываются, что позволяет однозначно определить содержание ОН-групп и молекулярной воды в апатите.

Компонента на δ_3 в спектрах апатитов из пород 1, 2, 4 и 6–8 групп узкая (рис. 2, *b*, кривые 1–5). Для апатитов из пород 9 и 10 групп эта компонента смещается в высокочастотную область, кроме обр. 52–76,6 и 51–100, и значительно (в два-три раза) уширяется (рис. 2, *b*, кривые 6 и 7). Это указывает на другое структурное окружение молекул H_2O . Для определения типа молекулярной воды в этих образцах были зарегистрированы спектры стационарного ЯМР ^1H обр. 52–76,6, 35–41,4 и ГАП, прогретых при $T \leq 950$ °С (рис. 3) и *in situ* при $T = 20$ – 300 °С (рис. 4). Основной вклад в спектр MAS ЯМР ^1H исходного обр. 52–76,6 вносит компонента на δ_3 (рис. 2, *b*, кривая 6). В спектре ЯМР ^1H этого образца наблюдаются

Таблица 1. Спектры MAS ЯМР исследованных апатитов: химические сдвиги компонент δ MAS ЯМР ^1H , химический сдвиг δ и ширина линий $\Delta\nu_{1/2}$ (ppm) MAS ЯМР ^{19}F и ^{31}P , ppm

Table 1. NMR spectra of researched apatites: chemical shifts δ of bands in ^1H MAS NMR, chemical shift δ and linewidths $\Delta\nu_{1/2}$ (ppm) of bands in ^{19}F and ^{31}P MAS NMR, ppm

Номер п/п	Образец	Группа пород	^1H			^{19}F		^{31}P	
			δ_1	δ_2	δ_3	δ_1	$\Delta\nu_{1/2}$	δ	$\Delta\nu_{1/2}$
1	10–67,4	1	~1,6	2,1	5,83	-101,3	4,4	4,4	2,3
2	10–69,7		~1,6	2,4	5,85	-102,2	4,4	4,5	2,4
3	10–82,3		~1,6	2,37	5,83	-101,3	3,4	4,4	3,0
4	10–156,8		~1,5	2,36	5,83	-100,6	4,7	4,4	3,7
5	35–41,4	2	1,32	2,29	5,79	-100	4,0	4,4	2,3
6	35–45		1,31	2,3	5,8	-101	3,7	4,3	2,5
7	13–115,7	4	1,28	2,17	5,75	-101,7	3,9	4,4	2,4
8	10–300	6	~1,4	2,29	5,85	-102,0	4,4	4,4	2,4
9	10–307,7	7	~1,6	2,4	5,8	-102	5,0	4,2	2,5
10	13–132,6		~1,5	2,39	5,82	-103	4,3	4,0	2,3
11	10–270	8	~1,6	2,6	5,8	-102	5,0	4,2	2,5
12	10–280		~1,4	2,38	5,85	-102,7	4,8	4,6	3,3
13	10–282		~1,5	2,36	5,82	-102	5,0	4,3	2,3
14	52–65,7		Н/о	2,47	6,01	-98,7	6,0	4,5	4,5
15	52–70	9	"	2,62	6,1	-100,8	5,6	4,5	4,5
16	52–76,6		"	2,48	5,8	-98,7	6,0	4,4	7,1
17	51–34,4		"	2,5	6,31	-99,0	6,8	4,0	3,5
18	51–41,6	10	"	2,65	6,0	-99,0	6,9	4,6	3,8
19	51–84		~1,5	2,64	6,11	-99,5	6,0	4,5	4,3
20	51–100		Н/о	2,24	5,86	-98,3	6,5	4,4	8,3
21	12–4		11	~1,6	2,6	~5,4	-101,3	4,2	4,5

Примечание. Н/о — не обнаружено.

Note. Н/о — is not found.

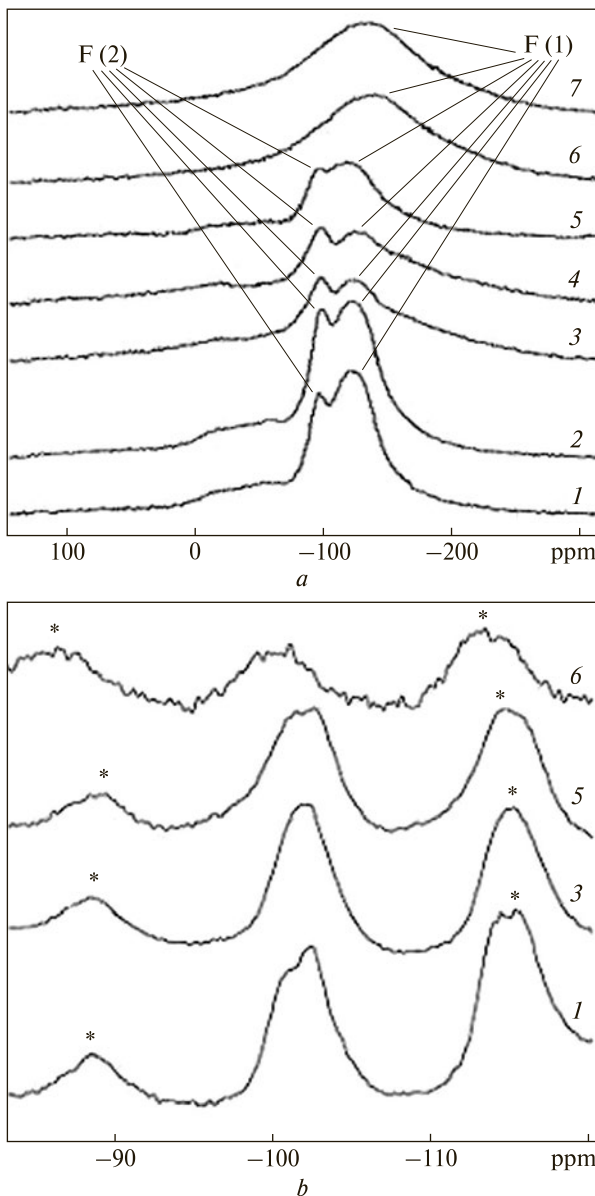


Рис. 5. Спектры: *a* — стационарного ЯМР ^{19}F , *b* — MAS ЯМР ^{19}F : обр. 10–67 (1), 35–41 (2), 13–115 (3), 10–300 (4), 10–282 (5), 52–76,6 (6) и 51–100 (7). Указаны линии, обусловленные ядрами $^{19}\text{F}_I$ и $^{19}\text{F}_{II}$ в кластерах F(1) и F(2) (*a*). Звездочкой обозначены вращательные сателлиты (*b*)

Fig. 5. ^{19}F NMR spectra *a* — stationary ^{19}F NMR, *b* — ^{19}F MAS NMR of samples: 10–67 (1), 35–41 (2), 13–115 (3), 10–300 (4), 10–282 (5), 52–76.6 (6) and 51–100 (7). The lines caused by the $^{19}\text{F}_I$ and $^{19}\text{F}_{II}$ nuclei in the F(1) and F(2) clusters are indicated (*a*). The spinning sidebands are marked by asterisks (*b*)

широкая ($\Delta\nu_{1/2} \sim 40$ м. д. ≈ 16 кГц) интенсивная компонента на $\delta \sim 3$ м. д. и узкая малоинтенсивная компонента на $\delta \sim 0,5$ (рис. 2, *a*, кривая *b*). Ширина основной компоненты заметно больше, чем линий ЯМР ^1H природных апатитов от ОН-групп [10]. При прогреве в ин-

тервале $T = 20\text{--}950$ °С интенсивности обеих компонент равномерно снижаются (рис. 3). Ширина линии в спектре ЯМР ^1H , зарегистрированного в режиме *in situ* при $T > 100$ °С, снижается более чем в два раза (рис. 4) и возрастает после остывания образца, прогретого при $T \leq 950$ °С, до комнатной температуры (рис. 3). В частности, это показывает сопоставление спектров для образца, прогретого при $T = 150$ °С — кривая 3 на рис. 4 и кривая 1 на рис. 3 соответственно. В спектрах ЯМР ^1H обр. 5–41,4 и синтетического ГАП такие изменения отсутствовали.

ЯМР ^{19}F . В спектрах стационарного ЯМР ^{19}F большинства апатитов из пород 1, 2, 4 и 6–8 групп наблюдаются две достаточно хорошо разрешенные компоненты на $\delta_1 \approx -100$ и $\delta_2 \approx -120$ м. д. (рис. 5, *a*, кривые 1–5). Спектры ЯМР ^{19}F апатитов из метасоматических пород представлены компонентой на $\delta \approx -138$ м. д. (рис. 5, *a*, кривые 6 и 7). Интенсивность сигнала стационарного ЯМР ^{19}F обр. 52–76,6 при прогреве в интервале $T = 750\text{--}950$ °С снижается на $\approx 10\%$ без заметных изменений формы компоненты (спектры не приведены), при более низкой температуре практически не меняется. По этим данным было определено общее количество F в исследованных образцах (табл. 2).

В спектрах MAS ЯМР ^{19}F всех исследованных образцов (характерные спектры приведены на рис. 5, *b*) наблюдается компонента на $\delta \approx -100$ м. д. (табл. 1). Линии апатитов из метасоматических гранитов уширены и смещены в высокочастотную область (рис. 5, *b*, кривая 6) относительно линий апатитов из метаморфических пород (рис. 5, *b*, кривые 1, 3, 5).

ЯМР ^{29}Si . По данным рентгенофазового анализа (РФА), основными минеральными примесями в обр. 51–100 служат минералы группы граната и силлиманит, в обр. 12–4 — силлиманит.

Принимая во внимание эти данные и возможность изоморфного замещения $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$, были зарегистрированы спектры MAS ЯМР ^{29}Si этих образцов и обр. 10–300, 51–41,6 и 52–70. В спектрах обр. 51–100 и 12–4 наблюдаются линии на $\delta \approx -84,0$ м. д., обусловленные примесью силлиманита (рис. 6). Интенсивность сигнала обр. 51–100 примерно в пять раз меньше (рис. 6, кривая 1), что согласуется с данными РФА о количестве силикатных примесей. Присутствие такой примеси влияет на

интенсивность сигналов ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{31}P , однако количество компонент и их параметры не меняются, поскольку они характерны для структуры апатита. В спектрах остальных образцов сигнал от ядер ^{29}Si отсутствует.

ЯМР ^{31}P . Спектры MAS ЯМР ^{31}P исследованных образцов представлены одиночными линиями на $\delta = 4\text{--}4,6$ м. д. (рис. 7, кривые 1–3; табл. 1). Ширина линий для апатитов из групп пород 1, 2, 4 и 6–8 приблизительно одинаковая ($\sim 2,4$ м. д.), кроме апатитов с глубины 82,3; 156,8 и 280 м скв. 10, для которых $\Delta\nu_{1/2}$ заметно возрастает (рис. 7, кривые 1, 2; табл. 1). Линии апатитов из групп пород 9–11 значительно шире (рис. 7, кривая 3) и уширяются по мере роста глубины отбора образцов в пределах одной группы, особенно существенно — для обр. 52–76,6 и 51–100 (табл. 1).

Для сопоставления приведены спектры ЯМР ^{31}P биоапатита кости после отжига при $T = 600$ и 900 °С (рис. 7, кривые 4 и 5). Для несовершенной структуры биогенного апатита характерна линия на $\delta = 4,01$ м. д. с $\Delta\nu_{1/2} = 2,99$ м. д. (рис. 7, кривая 4). Прогрев при $T = 900$ °С приводит к снижению $\Delta\nu_{1/2}$ до 2,57 м. д. (рис. 7, кривая 5), что указывает на увеличение кристалличности структуры биоапатита в результате отжига.

Данные ЭПР. Исходя из параметров спектров ЭПР, в исследованных образцах присутствуют ПЦ нескольких типов — кислородные $\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$ и $\text{OH}^- - \text{O}^-$ и примесные ионы Mn^{2+} в структурных позициях Ca (табл. 3). Содержание ПЦ зависит от типа породы, из которой выделен апатит. Кроме перечисленных выше ПЦ, в образцах 11 группы пород (скв. 12) наблюдаются центры кварцевого типа O_2^{3-} , а в обр. 12–73,0, кроме того, центр SiO_3^{3-} . Сигналы ЭПР от карбонатных радикалов в исследованных апатитах, в пределах точности эксперимента, отсутствуют.

Обсуждение результатов эксперимента. Радиоспектроскопические исследования. Исходя из данных ЯМР ^1H , в исследованных апатитах присутствуют OH-группы и молекулы H_2O в разном структурном окружении.

Положение компонент в спектре MAS ЯМР ^1H от протонов OH-групп определяется ближайшим окружением этих групп, обусловленное составом апатита и условиями его образования. В спектрах MAS ЯМР ^1H синтезированного карбонатфторапатита (КФАП) OH-группы проявляются на $\delta = 2,1\text{--}2,4$ м. д. [2], природ-

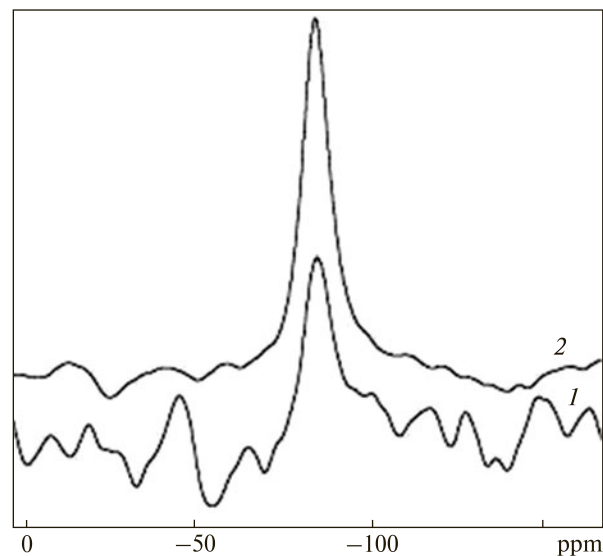


Рис. 6. Спектры MAS ЯМР ^{29}Si обр. 51–100 (1) и 12–4 (2)

Fig. 6. The ^{29}Si MAS NMR spectra of samples: 51–100 (1) and 12–4 (2)

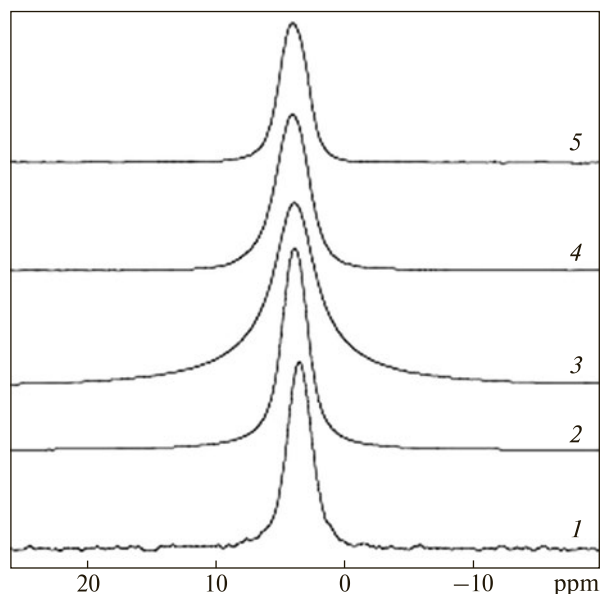


Рис. 7. Спектры MAS ЯМР ^{31}P обр. 10–82,3 (1), 10–282 (2) и 51–84 (3) и биоапатита кости после отжига при $T = 600$ (4) и 900 °С (5)

Fig. 7. MAS ЯМР ^{31}P spectra of samples: 10–82.3 (1), 10–282 (2) and 51–84 (3) and the bone bioapatite after annealing at temperatures of $T = 600$ (4) and 900 °С (5)

ного КФАП — на $\delta = 1,5$ м. д. [16], синтетического ГАП — в широком диапазоне, в зависимости от условий синтеза: на $\delta \sim 0,2$ м. д. [15], исследованного в данной работе ГАП — на $\delta \sim 2$ м. д. Компоненты в диапазоне $\delta = 1\text{--}2$ м. д. в спектрах MAS ЯМР ^1H апатитов из пород Чемерпольского участка (рис. 2, b) характерны

Таблица 2. Содержание молекул H₂O и OH-групп по данным ЯМР ¹H, содержание F и кластеров F(2) (относительно обр. 35–41,4) по данным ЯМР ¹⁹F в исследованных апатитах
Table 2. Content of H₂O molecules and OH-groups by ¹H NMR data, and fluorine and F(2) clusters (in relation to the 35–41.4 sample) by ¹⁹F NMR data in researched apatites

Образец	Группа пород	H ₂ O _{вкл}	H ₂ O _{стр}	ОН(1)	ОН(2)	F	F(2)
		мас. %					
10–67,4	1	0,12	0,0n	0,05	0,25	2,1	0,40
10–69,7		0,13	0,0n	0,07	0,20	2,7	0,53
10–82,3		0,16	0,0n	0,07	0,32	2,0	0,61
10–156,8		0,26	0,0n	0,07	0,32	2,4	0,89
35–41,4	2	0,10	0,0n	0,10	0,32	3,3	1,0
35–45		0,08	0,0n	0,10	0,32	3,2	0,86
13–115,7	4	0,08	0,0n	0,10	0,35	3,4	0,72
10–300	6	0,09	0,0n	0,07	0,27	0,75	0,72
10–307,7	7	0,10	0,0n	0,05	0,22	0,80	0,72
13–132,6		0,11	0,0n	0,07	0,24	1,94	0,45
10–280	8	0,18	0,0n	0,09	0,30	0,97	0,21
10–282		0,09	0,0n	0,03	0,34	1,2	0,25
52–65,7	9	0,0n	0,15	0,0n	0,05	0,70	0,0n
52–70		0,0n	0,16	0,0n	0,08	0,65	0,0n
52–76,6		0,0n	0,14	0,0n	0,04	0,90	0,0n
51–34,4	10	0,0n	0,03	0,0n	0,07	0,70	0,0n
51–41,6		0,0n	0,03	0,0n	0,07	0,81	0,0n
51–84		0,0n	0,08	0,0n	0,09	0,70	0,0n
51–100		0,0n	0,16	0,0n	0,14	0,60	0,0n

для ФАП с замещениями части ионов F⁻ на гидроксильные группы [2, 15, 16].

Компоненты в таком диапазоне химических сдвигов в спектрах апатитов из пород 1, 2, 4 и 6–8 групп (рис. 2, *b*, кривые 1–5) обусловлены OH-группами в структурно различных позициях. По данным инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии), в исследованных апатитах присутствуют OH-группы, образующие водородные связи (H-связи) с ионами F⁻ [9]. Учитывая значительное содержание F в апатитах метаморфических пород (табл. 2), можно сделать вывод, что эти образцы представляют собой ФАП с частичным замещением F⁻ → OH⁻. Тогда одна компонента в спектре MAS ЯМР ¹H может быть обусловлена отдельными OH-группами в окружении ионов F⁻, другая — OH-группами в гидроксильных кластерах (ОН – ОН) в каналах.

При образовании H-связи протона с ионами ближайшего окружения электронные плотности взаимодействующих ионов смещаются с ядер в направлении H-связи [14]. Вследствие большей электроотрицательности атома F от-

носительно атома O электронная плотность на ядре ¹H будет ниже при образовании H-связи с ионом F⁻, чем с ионом O²⁻ ближайшей OH-группы. Это приведет к смещению компоненты от протонов в кластерах ОН...F в высокочастотную область [14]. Учитывая изложенное выше, можно сделать вывод, что компонента на δ₁ обусловлена OH-группами, обозначенными ОН(1), в кластерах ОН – ОН, компонента на δ₂ — OH-группами, обозначенными ОН(2), в кластерах F – ОН – F.

В спектрах MAS ЯМР ¹H апатитов из метаморфических пород присутствуют обе компоненты (рис. 2, *b*, кривые 1–5; табл. 1) — от протонов групп ОН(1) и, в большем количестве, ОН(2). Для апатитов из метасоматических гранитов характерна одна компонента (рис. 2, *b*, кривые 6 и 7; табл. 1) — от протонов групп ОН(2), при существенном снижении интенсивности. Исходя из этих данных было определено содержание OH-групп в разном структурном окружении в исследованных апатитах (табл. 2).

Компоненты MAS ЯМР ¹H от молекулярной воды проявляются на химическом сдвиге δ =

= 5,8–6,2 м. д. (рис. 2, *b*; табл. 1), однако определение типа воды по величине δ усложняется парамагнитными примесями. В спектрах природных ФАП с примесью ГАП компоненту на δ_3 , в зависимости от ширины линии $\Delta v_{1/2}$, обычно относят к молекулам воды в структуре — в газовой-жидких включениях ($H_2O_{\text{вкл}}$) [10] или фиксированным в структуре ($H_2O_{\text{стр}}$) [2, 15, 16].

Исходя из параметров узкой ($\Delta v_{1/2} = 0,65$ м. д.) компоненты на δ_3 в спектрах апатитов из метаморфических пород (рис. 2, *b*, кривые 1–5), можно сделать вывод, что она обусловлена молекулами воды в газовой-жидких включениях $H_2O_{\text{вкл}}$ [10].

Значительное уширение (в два-три раза) этой компоненты в спектрах МАС ЯМР 1H апатитов из метасоматических гранитов (рис. 2, *b*, кривые 6 и 7) указывает на другое структурное окружение молекул H_2O . Исследование обр. 52–76,6 методом стационарного ЯМР 1H позволи-

ло определить форму внедрения молекулярной воды в структуру этих образцов. Основной вклад в спектр обр. 52–76,6, прогретого при $T = 150–950$ °С, вносит широкая интенсивная компонента на $\delta \sim 3$ м. д. (рис. 3, кривые 2–7). Узкая, малоинтенсивная компонента на $\delta \sim 0,5$ обусловлена протонами групп ОН(2), учитывая незначительное содержание ОН-групп в этом образце (табл. 2). Равномерное снижение интенсивности обеих компонент с ростом температуры прогрева (рис. 3) указывает на достаточно высокую энергию, необходимую для удаления молекул H_2O из структуры, в то время как адсорбированная вода удаляется при $T \leq 200$ °С. Уменьшение ширины сигнала ЯМР 1H *in situ* при повышении температуры и уширение сигнала после остывания образца (в частности, это показывает сопоставление кривой 3 на рис. 4 и кривой 1 на рис. 3 соответственно для $T = 150$ °С) можно объяснить подвижным характером Н-содержащих групп. Ис-

Таблица 3. Содержание парамагнитных центров в исследованных апатитах, отн. ед.

Table 3. Contains of paramagnetic centers in researched apatites, in rel. un.

Образец	Группа пород	Парамагнитные центры			
		F ⁻ – O ⁻ – F ⁻	ОН ⁻ – O ⁻	Mn ²⁺ (1)	Mn ²⁺ (2)
10–67,4	1	22	2	0,5	H/o
10–69,7		19	1,7	0,4	"
10–82,3		23,8	1,6	0,5	"
10–156,8		17	1,2	0,6	"
35–41,4	2	30,8	3,2	0,3	"
35–45		25,6	3	0,7	"
10–287,5	3	25,0	2,5	0,1	0,2
13–115,7	4	25,2	2,7	0,7	H/o
9–81,7	5	10	1	H/o	"
10–300	6	24,4	2,7	0,5	"
10–307,7	7	23,8	2,8	0,6	"
13–132,6		25,4	2,4	0,7	"
10–270	8	11,9	1,1	0,7	"
10–280		27	2,8	0,7	"
52–65,7	9	1,7	H/o	7	8,8
52–70		1,4	"	5,5	7,3
52–76,6		1,8	"	5,4	7,9
51–34,4	10	0,7	"	6,2	6,1
51–41,6		0,8	"	5,3	6
51–84		1,9	"	5,9	7,7
51–100		H/o	"	5,6	4,9
12–4	11	0,3	"	0,7	H/o

Примечание. H/o — не обнаружено.

Note. H/o — it is not found.

ходя из этих данных, такие группы относительно жестко фиксированы в структуре. Подвижность Н-содержащих групп в обр. 35–41,4 (группы ОН(1) и ОН(2), молекулы $\text{H}_2\text{O}_{\text{вкл}}$, табл. 2) и синтетическом ГАП (группы ОН(1)) при таких условиях не менялась. Принимая во внимание изложенное выше, можно сделать вывод, что широкая компонента в спектре ЯМР ^1H и компонента на δ_3 в спектре *MAS* ЯМР ^1H обр. 52–76,6 обусловлены в основном протонами молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$. Такие молекулы могут быть внедрены в вакантных позициях в каналах [16].

Таким образом, исследование с помощью метода ЯМР ^1H показало, что в образцах присутствуют ОН-группы — изолированные в окружении ионов F^- и в гидроксильных кластерах, молекулы H_2O в газовой-жидких включениях и фиксированные в структуре (табл. 2). Формы внедрения молекулярной воды и структурное окружение ОН-групп в исследованных образцах существенно различны и зависят от типа породы, состава и условий кристаллизации апатита (табл. 2). Для апатитов из пород, метаморфизованных в условиях изохимической амфиболитовой фации (группы 1, 2, 4), а также групп 6–8, характерно заметное содержание $\text{H}_2\text{O}_{\text{вкл}}$ (0,08–0,26 мас. %), в два-три раза больше — групп ОН(2) и существенно меньше — групп ОН(1). Наибольшее количество $\text{H}_2\text{O}_{\text{вкл}}$ обнаружено в апатитах группы 1. В апатитах других групп содержание $\text{H}_2\text{O}_{\text{вкл}}$ не превышает 0,1 мас. %, исключая обр. 10–280. Существенно другой тип молекулярной воды и количество ОН-групп наблюдается для апатитов из метасоматических гранитов (табл. 2). В структуре апатитов групп пород 9 и 10 внедрены молекулы $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$ и отдельные ОН-группы в окружении ионов F^- . В апатитах из пород скв. 51 количество внедренной воды с глубиной возрастает: содержание $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$ увеличивается примерно в три раза при повышении соотношения $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}/\text{ОН} = 0,43\text{--}1,1$ (табл. 2). В апатитах из пород скв. 52 количество молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$ с глубиной не меняется и заметно выше, чем ОН-групп: соотношение $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}/\text{ОН} = 2\text{--}3,5$.

Изоморфное вхождение примесных ОН-групп в ФАП приводит к изменению структурного окружения части ионов F^- . В таких апатитах кроме фрагментов $\text{F}_I - \text{F}_I - \text{F}_I$, обозначенных F(1), присутствуют структурные кластеры $\text{F}_I - \text{ОН} - \text{F}_{II}$, обозначенные F(2). Электронная плотность на большинстве ядер ^{19}F в

структуре — во фрагментах F(1) и на ядрах ^{19}F , удаленных от протонов в кластерах F(2), практически одинаковая. Такие структурные позиции ионов F^- обозначены F_I . Вследствие образования Н-связи в кластере $\text{F}_I - \text{ОН} - \text{F}_{II}$ электронная плотность на ядре $^{19}\text{F}_{II}$ отличается, что должно привести к появлению в спектрах ЯМР ^{19}F таких апатитов дополнительной компоненты от ядер $^{19}\text{F}_{II}$ [11].

По данным ИКС [6] и полученным данным ЯМР ^1H , во всех исследованных апатитах присутствуют отдельные ОН-группы в структурном окружении ионов F^- (группы ОН(2), табл. 2), т. е. и кластеры F(2). Для спектров ЯМР ^{19}F апатитов из метасоматических гранитов характерна одна компонента на $\delta \approx -138$ м. д. (рис. 5, а, кривые б и 7). Учитывая небольшое количество кластеров F(2) в структуре, можно сделать вывод, что эта компонента обусловлена ядрами $^{19}\text{F}_I$, находящимися преимущественно в кластерах F(1).

Наиболее интенсивная компонента в спектрах апатитов из пород 1, 2, 4 и 6–8 групп проявляется на $\delta_2 \approx -120$ м. д. (рис. 5, а, кривые 1–5). Поскольку содержание F в апатитах из пород 2 и 4 групп приближается к стехиометрическому значению (табл. 2), эта компонента обусловлена ядрами $^{19}\text{F}_I$. Высокочастотное смещение можно объяснить снижением электронной плотности на ядрах $^{19}\text{F}_I$ в результате перераспределения электронной плотности в каналах при заметном количестве ОН-групп, т. е. и Н-связей $\text{ОН}\cdots\text{F}$ в этих образцах (табл. 2). Соответственно, менее интенсивная компонента на $\delta_1 \approx -100$ м. д. обусловлена ядрами $^{19}\text{F}_{II}$. Смещение в высокочастотную область обусловлено еще большим снижением электронной плотности на ядре $^{19}\text{F}_{II}$ при образовании Н-связи $\text{ОН}\cdots\text{F}_{II}$ [14]. Таким образом, по данным ЯМР ^{19}F , ионы F^- в апатитах из метаморфических пород находятся в структурно разных позициях: подавляющее большинство — в позициях F_I и намного меньше образующие Н-связи с протонами ОН-групп — в позициях F_{II} в кластерах F(2).

Причины низкого разрешения компонент в спектрах *MAS* ЯМР ^{19}F всех исследованных образцов (рис. 5, б) неясны. Компонента на $\delta \approx -100$ м. д. характерна для ионов F^- в структуре ФАП [16]. Отсутствие в спектрах *MAS* ЯМР ^{19}F менее интенсивной, смещенной в высокочастотную область компоненты от ионов F^- , образующих Н-связи при частичных замещениях

$F^- \rightarrow OH^-$ [15, 16], можно объяснить существенным вкладом анизотропной части константы электронного экранирования ядер ^{19}F в структуре апатита [11]. Заметное уширение сигналов ($\Delta\nu_{1/2} = 6-7$ м. д.) в спектрах *MAS* ЯМР ^{19}F апатитов из метасоматических гранитов (табл. 1) может быть обусловлено и снижением кристалличности структуры этих образцов, и большим количеством парамагнитных ионов (табл. 3).

По данным ЯМР ^{19}F , содержание F в апатитах из метаморфических пород достаточно высокое (табл. 2). Однако данные ЯМР ^{19}F для апатитов из метасоматических гранитов (группы 9 и 10), вероятнее всего, не отражают реального содержания F . Значительное содержание парамагнитного Mn^{2+} в этих образцах (табл. 3) может привести к выключению из резонанса ядер ^{19}F в ближайшем окружении ионов Mn^{2+} [10, 11]. Отсутствие сигнала стационарного ЯМР от ядер $^{19}F_{II}$ в кластерах $F(2)$ в этих апатитах можно объяснить значительным количеством парамагнитных примесей (табл. 3), а также разной точностью методов ЯМР и ИК-спектроскопии, что требует отдельного исследования.

Структурообразующими элементами кристаллической решетки апатита служат PO_4 -тетраэдры. В природных апатитах изоморфизм в PO_4 -тетраэдрах незначительный, возможны замещения $P^{5+} \rightarrow Si^{4+}, C^{4+}, S^{5+}$ [8]. Исходя из полученных данных ЯМР ^{29}Si , в исследованных образцах отсутствуют изоморфные замещения $PO_4^{3-} \rightarrow SiO_4^{4-}$, возможные в апатитах и минералах этой группы.

Практически одинаковые значения δ сигнала в спектрах ЯМР ^{31}P (табл. 1) указывают на одинаковое структурное окружение ядер ^{31}P в исследованных апатитах. Незначительные отличия δ могут быть обусловлены изменениями объемной магнитной восприимчивости [14], вызванными несколько разным составом. Данные ЯМР ^{31}P позволяют оценить степень кристалличности структуры апатита: узкие линии апатитов из метаморфических пород (табл. 1) свидетельствуют о высокой степени упорядоченности. Уширение линий апатитов из метасоматических пород (табл. 1) указывает на более низкую кристалличность и несовершенство структуры этих образцов.

Из полученных данных ЯМР 1H , ^{19}F и ^{31}P следует, что кристалличность апатитов из ме-

тасоматических пород существенно ниже, несмотря на локализацию ионов F^- в подавляющем большинстве во фрагментах $F-F-F$ и незначительное содержание отдельных OH -групп в окружении ионов F^- (табл. 2). Наиболее существенно преобразована структура обр. 52–76,6 и 51–100, исходя из значительного уширения сигнала ЯМР ^{31}P (табл. 1), большого количества молекул $H_2O_{стр}$ (табл. 2) и парамагнитных примесей (табл. 3) в них. Заметное уширение компоненты на δ_3 ($\approx 5,8-5,9$ м. д.) в спектрах *MAS* ЯМР 1H этих образцов, относительно других апатитов групп пород 9 и 10 (табл. 1), можно объяснить наличием дополнительной компоненты, обусловленной микровключениями воды ($H_2O_{вкл}$) в микротрещинах, которые могли образоваться при формировании структуры низкой кристалличности.

Исследованные апатиты, исходя из содержания ПЦ разных типов (табл. 3), можно разделить на два типа, что соответствует и типу пород (метаморфические породы и метасоматические граниты). Для образцов из метаморфических пород характерны высокие значения концентрации O^- -центров при отсутствии ионов Mn^{2+} в катионных позициях $M(2)$, за исключением обр. 10–287,5 (группа 3), и низком содержании — в позициях $M(1)$. В обр. 9–81,7 (группа 5) и 10–270,0 (группа 8) содержание ПЦ примерно в два-три раза ниже. В образцах из метасоматических гранитов из кернов скв. 51 и 52 центров $F^- - O^- - F^-$ существенно (примерно в 50 раз) меньше, OH -содержащие ПЦ отсутствуют, при высоком содержании ионов Mn^{2+} в обеих структурных позициях (табл. 3). Низкая концентрация O^- -центров, наиболее вероятно, обусловлена наличием молекул $H_2O_{стр}$.

Апатиты скв. 12 (11 группа пород) по количеству ПЦ подобны апатитам из 10 группы, при меньшем содержании центров $F^- - O^- - F^-$ и низком — ионов Mn^{2+} , присутствуют ПЦ кварцевого типа. Необходимо отметить, что содержание апатита в обр. 12–4 (группа 11) заметно ниже, чем в обр. 51–100 (группа 10), исходя из интенсивностей линий ЯМР ^{31}P и ^{19}F , что согласуется с данными РФА.

Таким образом, по данным ЭПР, в исследованных образцах отсутствуют изоморфные замещения $PO_4^{3-} \rightarrow SiO_4^{4-}$.

Количество ПЦ $F^- - O^- - F^-$ в апатитах из метаморфических пород приблизительно ли-

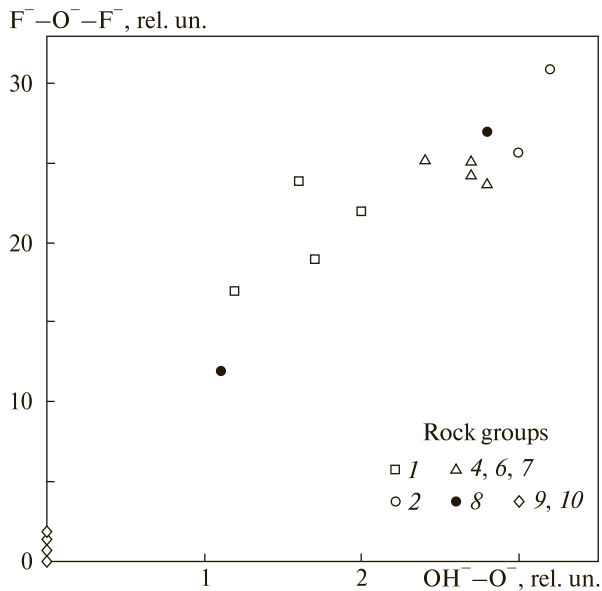


Рис. 8. Содержание ПЦ $F-O-F$ в зависимости от содержания ПЦ $OH-O$ в исследованных апатитах (по данным ЭПР). Приведены номера групп пород

Fig. 8. The $F-O-F$ -center amount vs the $OH-O$ -center amount in researched apatites (by EPR data). The numbers of rock groups are indicated

нейно зависит от количества ПЦ $OH-O$ (рис. 8). Учитывая радиационную природу таких ПЦ, можно сделать вывод, что образование предцентров (в результате замещений $F^- \rightarrow O^{2-}$ и $OH^- \rightarrow O^{2-}$) и рекомбинация центров происходили при кристаллизации (перекристаллизации) апатита в F- и OH-позициях одновременно.

Данные радиоспектроскопии — индикаторы генезиса исследованных апатитов. Изучение кристаллохимических особенностей структуры апатита с помощью методов ЯМР и ЭПР показало существенные различия в составе и структуре апатитов из пород различного типа. Проведенное исследование позволило установить ряд характерных особенностей генезиса изученных апатитов. Сопоставляя полученные данные (табл. 1—3; рис. 8) можно сделать следующие выводы.

Образцы апатита из биотитовых и кварц-гранатовых амфиболитов (группы пород 1 и 2, скв. 10 и 35) представляют собой кристаллы с упорядоченной структурой, на что указывают узкие линии ЯМР ^{31}P (табл. 1). Для таких апатитов характерно высокое содержание F при относительно низком содержании OH-групп ($F/OH \approx 5-10$), большое количество ПЦ $F-O-F$ и фрагментов с ПЦ $OH-O$. Исходя

из этого, в структуре присутствуют каналы F-F и смешанного F-OH состава. В апатитах из биотитовых амфиболитов (группа пород 1) повышенное содержание воды в газожидких включениях и отдельных OH-групп в окружении ионов F^- и небольшое количество OH-групп в гидроксильных кластерах. Апатиты из кварц-гранатовых амфиболитов (группа пород 2) содержат заметно (в два-три раза) меньше молекул $H_2O_{вкл}$, захваченных при кристаллизации апатита, больше F, наибольшее количество кластеров OH(1) и F(2). В этих образцах наблюдаются наиболее высокие значения концентрации кислородных ПЦ при варьировании содержания ионов Mn^{2+} (1) (табл. 3). Для апатитов группы 2 характерно меньшее количество молекул $H_2O_{вкл}$ и практически одинаковое соотношение $F/OH \approx 8$ при большей активности кислорода и F. Это указывает на то, что, несмотря на преобразование пород групп 1 и 2 в PT-условиях амфиболитовой фации метаморфизма, условия преобразования этих пород были существенно иными.

Апатиты из групп пород 3 и 4 подобны апатитам группы 2, отличаясь несколько меньшим содержанием O^- -центров и, кроме того, апатит из группы 3 — низким содержанием ионов Mn^{2+} (1) при наличии Mn^{2+} (2) (табл. 2, 3). Это подтверждает и минеральный состав пород этих групп, характерный для продуктов амфиболитовой фации метаморфизма.

Апатиты из пород, отнесенных к кристаллосланцам, плагиогнейсам и кварцито-гнейсам (группы 5—8), по структуре и составу подобны апатитам метаморфических пород (группы 1, 2). В этих образцах отмечается привнесение щелочей, окварцевание, присутствие минералов, характерных для более низкотемпературного метаморфического преобразования. Для апатитов из пород 5—8 групп характерно заметно более низкое содержание фтора ($F/OH \approx 3$) и меньшее содержание $H_2O_{вкл}$. Значения концентрации кислородсодержащих ПЦ и примесных ионов Mn^{2+} (1) в этих апатитах приблизительно такие, как и в апатитах из пород 1 и 4 групп.

Активность воды при метаморфизме пород 1—8 групп была примерно одинакова, на что указывают приблизительно одинаковые количества обоих типов OH-групп — OH(1) и в два-три раза больше OH(2) в структуре апатитов из этих пород.

Необходимо отметить, что количество замещений $F^- \rightarrow O^{2-}$ (образование предцентров

ПЦ O^-) в апатите определяется активностью кислорода в минералообразующей среде. Ранее было показано, что метаморфические породы отличаются более высоким содержанием O^- -центров в каналах апатита, чем магматические и метасоматические [1]. Содержание O^- -центров в апатитах амфиболитов и гнейсов в два-пять раз выше, чем в гранитах, сиенитах и карбонатитах Украинского щита. Предполагалось, что это могло быть обусловлено большей открытостью минералообразующей системы при метаморфизме, чем магматической камеры или зоны метасоматоза, что привело к потере летучих компонентов F или Cl.

Для исследованных апатитов это предположение подтверждается. Максимальные, приблизительно одинаковые, количества F- и OH-содержащих O^- -центров наблюдаются в апатитах из пород высоких степеней метаморфизма — гранатовых амфиболитов (группы 2—4, табл. 3). В структуре этих образцов, по данным ЯМР 1H и ^{19}F , присутствуют протяженные F — F (возможно, отдельные каналы), OH—F-кластеры и структурные фрагменты OH—OH. Принимая во внимание высокое содержание F при заметном содержании OH-групп (F/OH \approx 5—10, табл. 2) и высокую степень упорядоченности кристаллической структуры можно сделать вывод, что при образовании этих апатитов существенных потерь F не происходило.

Структура апатитов из метасоматических гранитов (группы 9—11) заметно преобразована, исходя из данных ЯМР и ЭПР. Структурные нарушения в апатитах из пород 9 и 10 групп (скв. 51 и 52) по мере увеличения глубины нарастают: количество P (соответственно, и апатита) и F снижается, появляются силикатные фазы, тесно сросшиеся с апатитом (группа 10). Практически исчезают O^- -центры, появляются молекулы $H_2O_{стр}$ и значительно возрастает концентрация ионов Mn^{2+} в обеих структурных позициях, больше — в апатитах 9 группы (табл. 2, 3). По-видимому, группы пород 9 и 10 формировались при достаточно высокой активности H_2O , но в разных PT-условиях.

Необходимо отметить, что, кристаллохимические характеристики апатитов, по данным ЯМР и ЭПР, для образцов групп 2—4 приблизительно одинаковые. Практически совпадают значения содержания парамагнитных центров в некоторых образцах из разных групп — в

обр. 10—287,5 (группа 3) и обр. 10—280 (группа 8), в обр. 9—81,7 (группа 5) и в обр. 10—270 (группа 8) (табл. 3). Однако для точного соотношения образца апатита с определенной группой пород необходимо комплексное исследование образцов с применением разных методов. Породы групп 1—4 различаются по вещественному составу и условиям образования, хотя имеют и много общего (см. раздел "Петрографическая характеристика апатитсодержащих пород"). По морфологическим признакам различен и апатит этих групп.

Таким образом, радиоспектроскопические характеристики исследованных образцов в значительной степени соответствуют разделению апатитов на группы по петрологическим признакам. Полученные результаты показывают, что радиоспектроскопические характеристики апатита, образовавшегося при разных условиях, существенно различны и, соответственно, могут быть использованы в качестве индикаторных признаков регионального преобразования пород.

Выводы. 1. Методами стационарного ЯМР на ядрах 1H и ^{19}F и MAS ЯМР на ядрах 1H , ^{19}F , ^{29}Si и ^{31}P , а также методом ЭПР исследованы особенности изоморфных замещений в структуре апатита разного генезиса. Установлено, что особенности структуры и кластерный состав каналов исследованных апатитов зависят от типа породы. В апатитах из метаморфических пород OH-группы находятся в структурных фрагментах OH—OH (группы OH(1)) и F — OH — F — F (группы OH (2)), атомы F — в структурных фрагментах $F_I — F_I — F_I$ (кластеры F(1)) и $F_I — OH — F_{II}$ (кластеры F(2)). Показано, что в апатитах из амфиболитов и гнейсов преобладают кластеры или колонны из структурных фрагментов F(1) и группы OH(2), при заметном количестве групп OH(1). В апатитах из метасоматических гранитов присутствуют кластеры OH(2). Существенно различаются и формы внедрения воды в структуру: для апатитов из метаморфических пород характерны газово-жидкие включения воды, из метасоматических пород — молекулы H_2O , фиксированные в структуре.

2. Установлено, что содержание кислородных ПЦ $F^- — O^- — F^-$ и $OH^- — O^-$ и примесных ионов Mn^{2+} в структуре отражают условия кристаллизации (перекристаллизации) апатита. Для апатитов из амфиболитов и гнейсов характерны высокое содержание O^- -центров и

низкое — ионов Mn^{2+} (1). Апатиты из метасоматических гранитов отличаются низким содержанием кислородных ПЦ и высоким — ионов Mn^{2+} (1) и Mn^{2+} (2).

3. Получено хорошее соответствие между петрологическими признаками разделения исследованных пород и радиоспектроскопическими характеристиками апатитов из этих пород. Показано, что радиоспектроскопические характеристики отражают условия кристаллизации апатита и могут быть использованы при определении генезиса пород сложного состава.

Работа выполнена при частичной поддержке ДФФД Украины (проект № Ф 53.6/026) и РФФИ (проект №13-05-90432 Укр_ф_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Багмут М.М., Снісар В.П., Стадник В.О. Типоморфізм парамагнітних центрів апатиту в ендегенних утвореннях Українського щита // Доп. НАН України. — 2002. — № 5. — С. 124—128.
2. Брик А.Б., Франк-Каменецкая О.В., Дубок В.А., Калиниченко Е.А., Кузьмина М.А., Зорина М.Л., Дудченко Н.А., Калиниченко А.М., Багмут Н.Н. Особенности изоморфных замещений в синтетических карбонатфторапатитах по результатам исследования ЭПР и ЯМР // *Мінерал. журн.* — 2013. — 35, № 3. — С. 3—10.
3. Вахрамеев А.М., Занин Ю.Н. Водородсодержащие группировки в апатитах по данным ядерного магнитного резонанса и их геологическая интерпретация // Исследование фосфатов кальция физическими методами. — Новосибирск : Наука, 1979. — С. 77—82.
4. Гаценко В.О., Литвиненко Ю.О. Ільменіт-біотитові амфіболіти Чемерпільської структури Середнього Побужжя // *Мінерал. журн.* — 2010. — 32, № 4. — С. 86—99.
5. Гаценко В.О., Лупашко Т.М., Ільченко К.О. Петрогенетичні аспекти спектроскопічних особливостей циркону із амфіболітів Чемерпільської структури Середнього Побужжя // *Мінерал. журн.* — 2011. — 33, № 2. — С. 49—65.
6. Гилинская Л.Г. ЭПР центров $OH^- - O^- - NO^-$ в природных апатитах // *Журн. структур. химии.* — 2001. — 42, № 3. — С. 446—453.
7. Гилинская Л.Г., Герасимов Е.К., Суховерхова М.В., Пospelova Л.Н. Спектры ЭПР апатита из метаморфизованных пород // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* — 1982. — № 3. — С. 100—112.
8. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. — М. : Мир, 1966. — Т. 5. — 458 с.
9. Ільченко Е.А., Лупашко Т.Н., Гаценко В.А. ИК-спектроскопические и люминесцентные особенности апатита — геохимические индикаторы процессов гранитизации (на примере Чемерпольской структуры) // Тез. докл. Междунар. науч. конф. "Гра-

нитойды: условия формирования и рудоносность" (Киев, 27 мая—1 июня, 2013 г.). — Киев, 2013. — С. 60—62.

10. Калиниченко А.М., Бучинская Н.И., Багмут Н.Н., Прошко В.Я. Кристаллохимические особенности апатита из различных пород Украинского щита // *Мінерал. журн.* — 1987. — 9, № 3. — С. 45—50.
11. Кнубовец Р.Г., Габуда С.П. Исследование изоморфного замещения фтора на гидроксильную группу в апатитах методом ядерного магнитного резонанса // *Физика апатита.* — Новосибирск : Наука, 1975. — С. 100—112.
12. Павлюк О.В., Квасниця В.М., Кислюк В.В., Павлюк В.М. Самородна платина в породах Чемерпільської структури (Середнє Побужжя) // *Мінерал. журн.* — 2010. — 32, № 1. — С. 50—56.
13. Чернышева Е.А. Минералы карбонатитов как индикаторы условий их формирования. — Новосибирск : Наука, 1981. — 152 с.
14. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. — М. : Мир, 1968. — Т. 1. — 618 с.
15. McCubbin F.M., Mason H.E., Park H., Phillips B.L., Parise J.B., Nekvasil H., Lindsley D.H. Synthesis and characterization of low-OH-fluor-chlorapatite: A single-crystal XRD and NMR spectroscopic study // *Amer. Miner.* — 2008. — 93, No 1. — P. 210—216.
16. Mason H.E., McCubbin F.M., Smirnov A., Phillips B.L. Solid-state NMR and IR spectroscopic investigation of the role of structural water and F in carbonate-rich fluorapatite // *Amer. Miner.* — 2009. — 94, No 4. — P. 507—516.

Поступила 26.06.2014

REFERENCES

1. Bagmut, M.M., Snicar, V.P. and Stadnik, V.O. (2002), *Dopovidi NAN Ukrainy*, No 5, pp. 124-128.
2. Brik, A.B., Frank-Kamenetskaya, O.V., Dubok, V.A., Kalinichenko, E.A., Kuz'mina, M.A., Zorina, M.L., Dudchenko, N.O., Kalinichenko, A.M. and Bagmut, N.N. (2013), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 35 No 3, pp. 3-10.
3. Vakhrameev, A.M. and Zanyn, Yu.N. (1979), *Investigations of calcium phosphates by physical methods*, Nauka, Novosibirsk, pp. 77-82.
4. Gatsenko, V.A. and Lytvynenko, Yu.O. (2010), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 32 No 4, pp. 86-99.
5. Gatsenko, V.A., Lupashko, T.M. and Pchlenko, K.O. (2011), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 33 No 2, pp. 49-65.
6. Gilinskaja, L.G. (2001), *Zhurnal strukturnoj himii*, Vol. 42 No 3, pp. 446-453.
7. Gilinskaja, L.G., Gerasimov, E.K., Suhoverhova, M.V. and Pospelova, L.N. (1982), *Proc. of the USSR. Ser. Geol.*, No 3, pp. 100-112.
8. Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1966), *Rock-forming minerals*, Vol. 5, Mir, Moscow.
9. Pchlenko, K.O., Lupashko, T.N. and Gatsenko, V.A. (2013), *Proc. of the Sci. conf. "Granitoids: forming conditions and ore-bearingness"*, May 27-June 1, 2013, Kyiv, pp. 60-62.

10. Kalinichenko, A.M., Buchinskaya, N.I., Bagmut, N.N. and Proshko, V.Ya. (1987), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 9 No 3, pp. 45-50.
11. Knubovec, R.G. and Gabuda, S.P. (1975), *Apatite physics*, Nauka, Novosibirsk, pp. 100-112.
12. Pavlyuk, O.V., Kvasnytsya, V.M., Kyslyuk, V.V. and Pavlyuk, V.M. (2010), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 32 No 1, pp. 50-56.
13. Chernysheva, E.A. (1981), *Minerals of carbonatites as indicators of their forming*, Nauka, Novosibirsk.
14. Emsley, J.W., Feeney, J. and Sutcliffe, L.H. (1968), *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Vol. 1, Mir, Moscow.
15. McCubbin, F.M., Mason, H.E., Park, H., Phillips, B.L., Parise, J.B., Nekvasil, H. and Lindsley, D.H. (2008), *Amer. Miner.*, Vol. 93 No 1, pp. 210-216.
16. Mason, H.E., McCubbin, F.M., Smirnov, A. and Phillips, B.L. (2009), *Amer. Miner.*, Vol. 94 No 4, pp. 507-516.

Received 26.06.2014

О.А. Калініченко¹, О.Б. Брик¹, А.М. Калініченко¹,
В.О. Гаценко¹, О.В. Франк-Каменецька², М.М. Багмут¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: abrik@igmof.gov.ua

² Федер. держ. бюджет. освіт. установа вищ. проф.
освіти "С.-Петербурзький держ. ун-т"
199034, м. Санкт-Петербург, Росія,
Університетська наб., 7/9
E-mail: ofrank-kam@mail.ru

ОСОБЛИВОСТИ ВЛАСТИВОСТЕЙ АПАТИТІВ З РІЗНИХ ПОРІД ЧЕМЕРПОЛЯ (СЕРЕДНЄ ПОБУЖЖЯ) ЗА ДАНИМИ РАДІОСПЕКТРОСКОПІЇ

Методами ядерного магнітного резонансу на ядрах ¹H, ¹⁹F, ²⁹Si і ³¹P та електронного парамагнітного резонансу проведено дослідження кристалохімічних особливостей апатитів з порід різного хімічного складу і генезису Чемерпільської структури (Савранська рудна зона, Середнє Побужжя): метаморфізованих базитів, амфіболітів, кристалосланців, гнейсів і метасоматичних гранітів. У досліджених апатитах в колонах аніонів спостерігається ізоморфізм F → OH, особливості якого залежать від типу породи, в якій міститься апатит. Це спричиняє формування структурних нанокластерів різних типів, які містять іони F⁻ (кластери F_I – F_I – F_I, позначені F(1), і F_I – OH – F_{II}, позначені F(2)) та OH-групи (кластери OH – OH, позначені OH(1), і F – OH – F – F, позначені OH(2)). У досліджених зразках присутні молекули води в різному структурному оточенні — в газово-рідинних включеннях (H₂O_{вкл.}) і фіксовані в структурі (H₂O_{стр.}), виявлено парамагнітні центри — кисневі F⁻ – O⁻ – F⁻ і OH⁻ – O⁻ та домішкові іони Mn²⁺. Встановлено, що апатити з різних порід розрізняються за типами і кіль-

кістю структурних нанокластерів іонів F⁻ та OH-груп, парамагнітних центрів, формами включення молекул води в структуру. Показано, що радіоспектроскопічні характеристики апатиту відображають умови його кристалізації, отже можуть бути використані для визначення генезису порід різного складу.

Ключові слова: апатит, структурні кластери, ізоморфізм, ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, метаморфічні породи, метасоматичні породи.

Е.А. Калініченко¹, А.В. Брик¹, А.М. Калініченко¹,
В.А. Гаценко¹, О.В. Франк-Каменецька², Н.Н. Багмут¹

¹ М.П. Семененко Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: abrik@igmof.gov.ua

² Federal State Budgetary Educational
"Saint Petersburg State University"
7/9, Universitetskaya, Saint Petersburg, Russia, 199034
E-mail: ofrank-kam@mail.ru

APATITES PROPERTIES PECULIARITIES FROM DIFFERENT ROCKS OF CHERMOPOL AREA (MIDDLE BUG AREA) DEDUCED BY RADIO FREQUENCY SPECTROSCOPY

The methods of the nuclear magnetic resonance on ¹H, ¹⁹F, ²⁹Si and ³¹P nuclei and the electron paramagnetic resonance have been used to study the crystallochemical features of apatites from the rocks of various chemical content and genesis of the Chemerpol area (the Savranska ore zone, Middle Bug area): metamorphic basites, amphibolites, crystalloslates, gneisses and metasomatic granites. The F → OH isomorphism is established in anion channels of researched apatites. The isomorphism features depend on the type of the rock containing apatite samples. Such isomorphism results in forming of structural nanoclusters of different types containing: F⁻ ions (clusters of F_I – F_I – F_I designated as F(1) and F_I – OH – F_{II} designated as F(2)) and OH-groups (clusters of OH – OH designated as OH(1) and F – OH – F – F designated as OH(2)). The water molecules in different structural surroundings are incorporated in structure of researched apatites — in gas-liquid inclusions (H₂O_{inc.}) and fixed in structure (H₂O_{str.}). The paramagnetic centers of some types: oxygen centers of F⁻ – O⁻ – F⁻ and OH⁻ – O⁻ and Mn²⁺ ions have been found in researched samples. The investigated apatites from different rocks are established to differ in types and amounts of structural nanoclusters of F⁻ ions and OH-groups, paramagnetic centers, forms of incorporation of water molecules in structure. The radiospectroscopy parameters of apatite are demonstrated to characterize the crystallization conditions and can be used to determine the genesis of rocks of different types and contents.

Keywords: apatite, structural clusters, isomorphism, nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance, metamorphic rocks, metasomatic rocks.