

УДК 549.07

И. М. Астрелин, Н. М. Манчук, Т. В. Зубкова,  
Н. И. Кукса, В. В. Веремеенко

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФТОРКАРБОНАТАПАТИТЫ:  
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Фосфатная составляющая фосфоритов ряда отечественных месторождений (Прибалтийский и Каратауский бассейны, материковый склон Приморья и др.) представлена в основном фторкарбонатапатитами. Для выполнения термодинамических и кинетических исследований,

служащих основой выбора оптимальных технологических условий переработки таких фосфоритов в фосфорсодержащие продукты, практический интерес представляет изучение поведения фторкарбонатапатитов в соответствующих экстракционных системах. В то же время выделение фторкарбонатапатитов в чистом виде из природного сырья (особенно в количестве, достаточном для целей аналитических и физико-химических исследований) ручным отбором, центрифугированием в тяжелых жидкостях (тетрабромэтане и иодистом метиле в смесях с четыреххлористым углеродом) и другими способами связано с большими трудностями из-за пестрого минералогического состава фосфоритов и их тонкого прорастания в породообразующие минералы [1]. В связи с этим фторкарбонатсодержащие апатиты получены нами синтетическим путем (в лабораторном и промышленных реакторах).

Синтез кальциевых фторкарбонатапатитов осуществляли методом осаждения [2] при постоянном дозировании и рассчитанных соотношениях водных растворов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KF}$  и термостатированного при 343 К раствора  $\text{KNO}_3$ , через который непрерывно барботировали газовую смесь  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  при их объемном соотношении 1 : 10 соответственно. Заданную величину рН поддерживали постоянной с помощью раствора  $\text{KOH}$ . Продолжительность синтеза составляла 40 ч. Результаты химического анализа синтезированных фосфатов приведены в табл. 1.

Синтезированные образцы изучали также с помощью методов рентгеноструктурного, ИК спектроскопического и кристаллооптического анализов. Структуру кристаллической решетки определяли методом рентгенографической дифракции на дифрактометре ДРОН-3 при излучении  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$  с никелевым фильтром ( $D=2 \cdot 10^3$ , сила тока 35 мА, напряжение 35 кВ, время съемки 2,5 ч,  $2\theta=4 \div 70^\circ$ ). Съемки осуществляли в КПИ и проверяли в ГИГХС. Данные рентгенофазового анализа приведены в табл. 2.

Наиболее важными характеристиками структуры синтетических фосфатов являются параметры элементарной ячейки. На основе точно определенных расстояний  $d$  нами рассчитаны константы кристаллической решетки  $a$  и  $c$  (для гексагональной сингонии). Параметр решетки  $a$  образца № 6 (см. табл. 2) определяли по отражению  $hkl=410$ , а константу  $c$  —  $hkl=004$ . Для этого

Таблица 1

## Химический состав синтезированных образцов

№ образца	рН	Массовая доля, %				Молярный состав, моль				Формула (по химическому анализу)
		CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	CO <sub>2</sub>	Ca	P	F	CO <sub>2</sub>	
<i>Курскит</i>										
1	—	56,8	34,51	3,85	5,35	10	4,75	2,01	1,19	Ca <sub>10</sub> P <sub>4,8</sub> C <sub>1,2</sub> O <sub>22,8</sub> F <sub>2</sub> (OH) <sub>1,2</sub>
<i>Синтезированные образцы</i>										
2	8,0	55,76	25,00	4,02	2,78	10	3,55	2,12	0,64	Ca <sub>10</sub> P <sub>3,55</sub> C <sub>0,64</sub> O <sub>21,8</sub> F <sub>2,0</sub> (OH) <sub>4,24</sub>
3	9,0	56,4	30,7	4,5	3,0	10	4,3	2,3	0,7	Ca <sub>10</sub> P <sub>4,3</sub> C <sub>0,70</sub> O <sub>21,74</sub> F <sub>2,12</sub> (OH) <sub>2,4</sub>
4	10,0	56,23	35,23	3,87	2,01	10	4,94	2,02	0,46	Ca <sub>10</sub> P <sub>4,9</sub> C <sub>0,46</sub> O <sub>22,74</sub> F <sub>2,02</sub> (OH) <sub>1,58</sub>
5	7,8	54,6	31,32	3,78	5,85	10	4,52	2,04	1,36	Ca <sub>10</sub> P <sub>4,52</sub> C <sub>1,30</sub> O <sub>22,7</sub> F <sub>2,0</sub> (OH) <sub>1,58</sub>
6	7,5	54,6	30,96	4,0	5,32	10	4,52	2,16	1,24	Ca <sub>10</sub> P <sub>4,5</sub> C <sub>1,2</sub> O <sub>21,8</sub> F <sub>2,1</sub> (OH) <sub>1,56</sub>

Межплоскостные расстояния  $d$  и относительные интенсивности линий  $I$  дифрактограмм образцов

Курскит $\text{Ca}_8 [(\text{F}, \text{OH})(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3]$		Образец № 6	
$d$ , нм	$I$ , %	$d$ , нм	$I$ , %
0,3442	30	0,3440	30
0,3164	11	0,3180	10
0,3062	35	0,3060	30
(0,2967)	10	0,2797	100
0,2793	100	0,2698	35
0,2694	30	0,2624	22
0,2621	25	0,2513	15
0,2515	15	0,2287	11
0,2488	10	0,2245	10
0,2277	10	0,2215	35
0,2233	32	0,2132	10
0,2131	20	0,2064	10
0,2069	10	0,1999	10
0,2027	10	0,1933	54
0,1931	55	0,1881	12
0,1882	10	0,1838	60
0,1836	65	0,1794	10
0,1796	10	0,1767	12( $hkl=410$ )
0,1763	10	0,1746	10
0,1746	10	0,1725	25( $hkl=004$ )
0,1723	25	0,1636	15
0,1635	15	0,1606	10
0,1527	12	0,1525	17
0,1517	10	0,1502	10
0,1464	22	0,1468	20
0,1449	20	0,1453	10
0,1425	20	0,1446	20
		0,1422	20

образца параметр  $a$  ячейки равен 0,9351 нм,  $c$  — 0,6899 нм. Для остальных образцов параметр  $a$  находится в пределах 0,9336—0,9372 нм,  $c=0,6892 \div 0,6897$  нм. Аналогичные показатели для фторапатита составляют соответственно  $(0,9390 \pm 0,0006)$  нм и  $(0,6902 \pm \pm 0,0004)$  нм [3].

Кристалличность структуры синтезированных образцов подтверждается четкими дифракционными пиками с небольшой полушириной. В образцах обнаружена незначительная примесь дифторида кальция ( $d=0,193$  нм), наиболее сильные отражения которого накладывались на отражения апатита. Относительная интенсивность линий отражения является характеристикой, наиболее чувствительной к структурным изменениям в кристаллической решетке. Другими характеристиками сравнительного изучения апатитов выступают объем элементарной ячейки  $V$  и размеры первичных кристаллических зерен  $h'$ . Рассчитанные из дифрактограмм фторкарбонат-apatитов по формулам для гексагональной сингонии, они составили:  $V = (0,435 \pm 0,04)$  нм<sup>3</sup> и  $h' = (37,4 \pm 5,3)$  нм.

Рост параметра ячейки  $a$  сопровождается увеличением размера первичных кристаллических зерен, что согласуется с общепринятыми представлениями о зависимостях между ними.

В дополнение к результатам рентгеновского изучения синтетических апатитов с помощью поляризационного иммерсионного микроскопа МИН-8 был измерен показатель их преломления:  $n_D = 1,592 \div 1,612$  (для курскита  $n_D = 1,602 \div 1,624$ ). Принадлежность синтезированных образцов к соединениям со структурой апатита подтверждается местонахождением и видом колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$  фосфатного аниона в ИК спектрах поглощения. ИК спектры образцов получали на двухлучевом спектрофотометре UR-20 в области 400—850 см<sup>-1</sup> (призма KBr), 650—1650 см<sup>-1</sup> (призма NaCl) и 1600—4000 см<sup>-1</sup> (призма LiF). Погрешность определения волновых чисел составила  $\pm 2$  см<sup>-1</sup>.

Во всех спектрах проявляется характеристическое сильное поглощение в области 575 см<sup>-1</sup> ( $\nu_4$ ) (дублет 570 и 580 см<sup>-1</sup>). Другая сильная линия  $\nu_4$  находится в области 605—610 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания связей P—O). Как и в случае природного курскита, в спектре синтетических фторгидроксидкарбонатапатитов вблизи колебаний  $\nu_4$  обнаруживается полоса 640 см<sup>-1</sup>, соответ-

ствующая либрационным колебаниям ОН-групп. Наиболее сильное поглощение у всех образцов наблюдается в области  $1050\text{—}1100\text{ см}^{-1}$  (асимметричные валентные колебания  $\nu_3$  связей P—O). В спектре синтетических апатитов активно полносимметричное валентное колебание  $\nu_1$  аниона  $\text{PO}_4^{3-}$  при  $970\text{ см}^{-1}$ .

Другие линии, наблюдаемые в спектрах образцов, соответствуют в основном колебаниям связей C—O. Прежде всего это характеристический дублет в области около  $1430\text{—}1470\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связей C—O). Колебания связей C—O можно наблюдать также в области  $870\text{—}879\text{ см}^{-1}$  и около  $720\text{ см}^{-1}$ .

Комплекс характеристик синтезированных образцов свидетельствует о том, что они относятся по принятой классификации к карбонатапатитам группы В [4].

Присутствие  $\text{CO}_3^{2-}$  (изоморфное замещение группы  $\text{PO}_4^{3-}$ ) в решетке апатита нарушает его структуру и вызывает деформацию решетки. Известная «рыхлость» решетки карбонатапатитов обуславливает их более легкое кислотное разложение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов А. И., Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов.— М., 1972.—195 с.
2. Janke R. A. The Synthesis and Solubility of Carbonate Fluorapatite // Amer. J. of Science.— 1984.— Vol. 284.— P. 58—78.
3. Васильев Е. К., Кашаева Г. М., Ущановская З. Ф. Рентгенометрический определитель минералов (класс фосфатов).— М., 1974.— 206 с.
4. Кнубовец Р. Г., Смирнов А. И. Некоторые результаты изучения синтетических апатитов // Кристаллография.— 1970.— Т. 15, вып. 3.— С. 477—480.