

**ЭКСПРЕССНЫЙ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ F И Cl ВО ФТОРАПАТИТАХ**

Апатит является одним из широко распространенных минералов. В качестве акцессорного минерала он встречается почти во всех типах магматических, метаморфических и метасоматических образований. К настоящему времени показана важная роль летучих элементов-минерализаторов (главным образом F и Cl) в процессах породо- и рудообразования [Бушляков, Холоднов, 1986].

Для апатита характерны широкие вариации состава в катионной и анионной частях. Ионы F, Cl и OH в его структуре тесно связаны между собой и взаимно замещают друг друга.

Рентгеновский метод, основанный на анализе параметров элементарной ячейки, интенсивностей и значений дифракционных максимумов отражений, является одним из экспрессных и эффективных методов определения характера и количественного содержания изоморфных примесей. Ранее рядом исследователей [Елисеев и др., 1960; Озеров и др., 1956], устанавливалось, что замещение в каждой из групп атомов (Ca, PO₄, F) вызывает изменение параметров a₀ и c₀, но функциональной зависимости при этом не выявлено. Картоoteca ASTM даёт нам следующие параметры для крайних членов изоморфного ряда: фторапатит (ASTM 15-876) a₀=9,368; хлорапатит (27-74) a₀=9,642; гидроксилapatит (9-432) a₀= 9,418. В работе А.М. Кривоуцкой [Криво-

уцкая, 1977] разработан графический и аналитический способы определения CO₂ в структуре карбонатапатита (при постоянном количестве F). В настоящей работе предпринята попытка установления графической зависимости между содержанием F и Cl в апатите и его структурными параметрами. Монофракции акцессорных апатитов были выделены из проб гранитоидов и метаморфических пород Среднего и Южного Урала. Чистота монофракций апатита >95%. Рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном медном излучении было исследовано более 20 химически проанализированных образцов апатита с содержанием F от 1 до 4,4 мас.%, при этом количество других элементов-примесей в анионной части составило: Cl – до 1,72 (табл. 1) и H₂O – до 1,2 мас.%. Содержание F и Cl в них контролировалось также микрозондовым методом. Содержание TR и других катионов-примесей в образцах незначительно и практически не влияет на параметры элементарной ячейки, влиянием OH-группировки в данной работе мы пренебрегаем. Параметры элементарной ячейки апатита (a₀, c₀ и V) определялись по дифракционным отражениям (321), (410), (402) и (004) в области углов 2θ=50–54°. Наиболее значительно изменяется параметр a₀. Прослеживается зависимость между содержанием F в апатите и этим параметром (рис. 1). Ввиду сильно различающихся ион-

Таблица 1

Содержания F и Cl (в %) и параметр a₀ элементарной ячейки апатитов, использованные в работе

№ обр.	A-744	A-210	Бо-1	Акx-74	Ант-9	Ант11	Ант4а	Акк-4	A-208	Ант-3	Акк16	Ант-5
a ₀	9,428	9,379	9,379	9,409	9,403	9,392	9,391	9,379	9,375	9,387	9,372	9,389
Cl	Н.о.*	Н.о.	0,02	0,2	0,24	Н.о.	Н.о.	0,02	Н.о.	0,01	Н.о.	0,05
F	1,06	4,12	4,01	2,36	2,58	3,2	3,52	3,8	4,08	4,12	4,44	3,8
№ обр.	Ант-8	Ант-7	Сел1	Ап-232	11с	К-339	К-852	204/п	196/п	К-311	151/п	216/п
a ₀	9,389	9,384	9,385	9,413	9,405	9,412	9,417	9,425	9,433	9,436	9,438	9,444
Cl	0,06	0,07	0,05	0,46	0,17	0,23	0,25	0,64	1	1,02	1,14	1,72
F	3,6	3,52	3,44	2,36	3,18	2,84	1,98	Н.о.	Н.о.	Н.о.	1,85	1,07

Примечание. * - Н.о. – содержание не определялось.

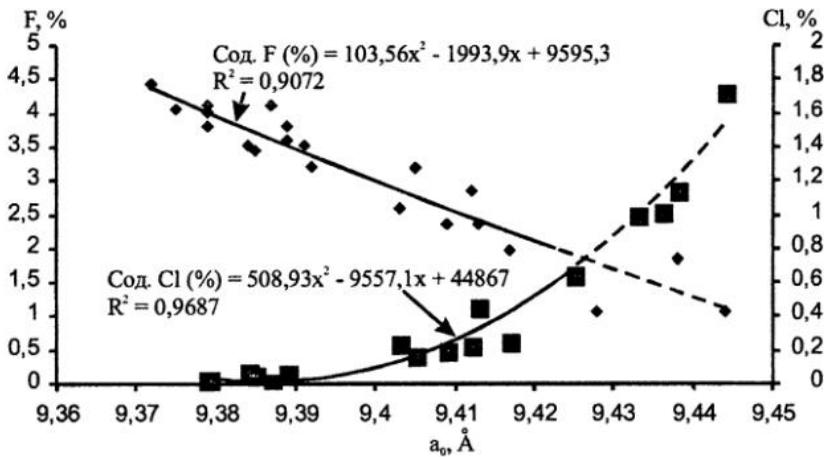


Рис. 1. Зависимость параметра a_0 элементарной ячейки фторапатита от содержания в нем фтора и хлора.

Сплошной линией обозначено поле наиболее достоверных результатов.

ных радиусов F и Cl (соответственно 1,33 и 1,81 Å), при взаимном замещении F и Cl минимальному значению содержания F в исследованных апатитах (соответственно максимальному содержанию Cl) соответствует максимальное значение параметра a_0 .

Поскольку различие в размерах взаимозамещаемых атомов вызывает сдвиг дифракционных максимумов, нами проанализирован ряд однозначно индицируемых рефлексов. Каждый из них характеризуется несколько различной величиной смещения дифракционного максимума. Наибольший сдвиг наблюдается у рефлекса (410), т.е. он наиболее чувствителен к изменению содержания F. Дифракционные отражения от этих кристаллографических плоскостей отличаются четкостью и лежат в области достаточно малой погрешности определения межплоскостного расстояния d , равной $\pm 0,001$ Å. Наблюдается четкая зависимость между содержанием F в апатите и значениями d_{410} (рис. 2). Исходя из вышесказанного, значения F мо-

гут быть определены как по приведенным на рис. 1 и 2 формулам, так и непосредственно графически. При этом определение по значениям d – более экспрессный метод.

В пробе, как правило, присутствует несколько генераций апатита с различным содержанием F. В этом случае пик (410) широкий и на нем отчетливо выделяются несколько дополнительных острых пиков, по которым можно рассчитать содержание F в каждой из таких генераций. Можно примерно оценить и количество каждой из находящихся в пробе генераций апатита. Этот факт подтвержден нами экспериментально (рис. 3), для чего смешивались в разных пропорциях образцы апатитов с различным содержанием F. Затем детально изучалась форма дифракционного отражения (410), его интенсивности и значения d .

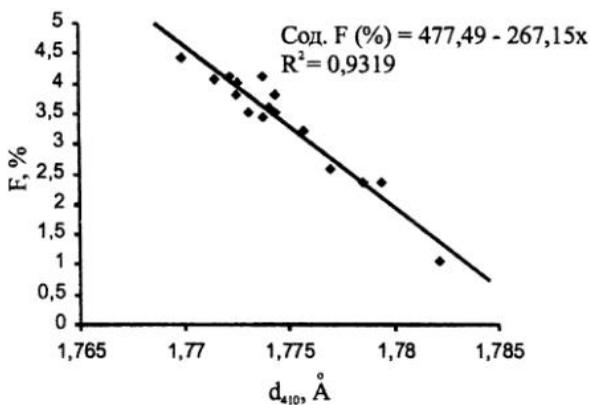


Рис. 2. Зависимость межплоскостного расстояния d_{410} от содержания F в фторапатите.

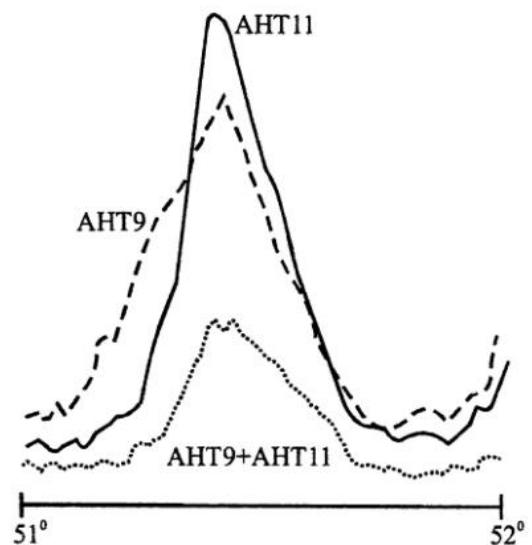


Рис. 3. Дифракционные спектры апатитов с разным содержанием F и смешанного образца в пропорции 1:1.

Таблица 2

Результаты сравнительного микрозондового и рентгенографического определения фтора в апатите из образца С-70 гранодиорита Тургоякского массива

	F _{микрозонд}	Cl _{микрозонд}	F _{лифрактр.}
s70-2ар	1,93	0,00	1,83
			2,4
	3,63	0,00	3,6
	3,13	0,00	3,3

Ошибка определения F в обоих случаях составляет $\pm 0,2-0,3\%$, учитывая погрешности определения d и химического анализа.

Как следует из рис. 1, по значению параметра a_0 можно оценить и содержание Cl, но данные определения Cl в апатитах можно считать пока предварительными, из-за отсутствия проб с более высоким содержанием хлора, то есть хлорапатитов.

Описанный метод определения галогенов во фторапатитах является экспрессным, не требующим съемки полной дифракционной картины образца. При этом возможен анализ малой навески минерала порядка 5–10 мг.

Методика апробирована на образцах апатита из гранодиоритов Тургоякского и Атлянского массивов. Для анализа небольшая навеска породы дробилась до размера $<0,5$ мм и разделялась в бромформе. Из тяжелой фракции магнитом Сочнева выделялись магнитные

минералы – магнетит, роговая обманка, биотит, в последнем, методом И.Н. Бушлякова и Г.В. Пальгуевой [Бушляков, Пальгуева, 1988], определялся F. Анализируемая слабомагнитная фракция содержала, помимо апатита, сфен, эпидот, ортит, циркон, не полностью выбранные зерна биотита и роговой обманки. Общая сумма примеси составляла до 30%. Но данные примеси не влияют на результаты, поскольку не содержат отражений в выбранной нами области углов 2θ . Результаты были продублированы микрозондовым анализом и показали хорошую сходимость (табл. 2).

Авторы признательны В.В. Холоднову, И.Н. Бушлякову и З.И. Полтавец за любезно предоставленные образцы апатитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 01-05-65184 и ФЦП "Интеграция".

Список литературы

Бушляков И.Н., Холоднов В.В. Галогены в петрогенезисе и рудоносности гранитоидов. М.: Наука, 1986. 192 с.

Бушляков И.Н., Пальгуева Г.В. Рентгеновский метод определения F в биотитах // Ежегодник-1987 ИГТ. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1988. С. 129–130.

Елисеев Э.Н., Волков М.И., Денисов А.П. Влияние изоморфных замещений на размеры элементарной ячейки апатита // Вест. ЛГУ, 1960. № 6. Вып. 48. С. 52–54.

Кривоуцкая Л.М. Исследование изоморфных замещений в апатитах методом рентгеновского анализа // Геология и геофизика, 1977. № 3. С. 88–97.

Озеров Р.П., Гришпан Л.Б., Бушинский И.П. Рентгеноструктурные данные группы апатитов // Зап. ВМО, 1956. Ч. 85. Вып. 3. С. 71–75.