

УДК 549.753.1 : 548.3 : 553.31 (470.21)

Пирогов Б.И., Трунин А.Н. Холошин И.В.

## НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ АПАТИТА КОВДОРСКОГО КОМПЛЕКСНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Приведены результаты изучения спектров ЭПР и термолюминесценции апатита Ковдорского месторождения. Установлена их связь с выделенными морфоструктурно-конституционными разновидностями минерала. Выявлены закономерности изменения интенсивности линии поглощения парамагнитного центра  $F^{\cdot-}O^{\cdot-}F^{\cdot-}$  в контуре месторождения – как одной из высокочувствительных конституционных характеристик минерала. Определены особенности взаимосвязи кристаллохимической эволюции апатита с основными этапами и стадиями формирования рудного комплекса месторождения.*

Ковдорское месторождение комплексных бадделеит-apatит-магнетитовых руд расположено в юго-западной части Кольского полуострова в пределах одноименного массива ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов, приурочено к участку сочленения массивов пород ийолитовой и пироксенитовой серий. Главная залежь месторождения, промышленная отработка которой началась в 1962 г., в плане имеет вытянутую форму со сложными контурами, простирается в субмеридиональном направлении на 1,3 км при ширине от 0,8 на юге до 0,2 км на севере, сопровождается мелкими боковыми телами-сателлитами жильно-образной формы. Рудный столб главной залежи прослежен на глубину более 1 км.

Строение южной изометричной части месторождения обусловлено сочетанием кольцевых, дугообразных и радиальных разрывных нарушений. От периферии внутрь тела здесь фиксируется последовательная смена апатит-форстеритовых руд апатит-форстерит-магнетитовыми и далее к центру – разнообразными карбонат-содержащими рудами. Локализация северной апофизы определяется линейным характером разрывной тектоники.

Преобладающими в ней являются руды форстерит-магнетитового, апатит-форстерит-магнетитового состава [4, 10].

В формировании месторождения принимали участие сменяющиеся во времени процессы магматизма и более поздних последовательно наложенных явлений апатитизации и карбонатизации с активным проявлением контактового метаморфизма и последующих гипергенных изменений. Это обусловило неоднородность состава, структуры, текстуры руд и горных пород, разнообразие морфоструктурных, кристаллохимических, физических характеристик рудообразующих минералов и, в конечном итоге, технологические параметры промышленно важных минералов в единой, взаимосвязанной цепочке обогащения.

Уникальная многоэтапная технология переработки комплексных руд Ковдорского ГОКа позволяет последовательно получать магнетитовый, апатитовый и бадделеитовый концентраты. Присутствие апатита в общей технологической схеме определяет актуальность всестороннего изучения всего спектра его типоморфных качеств.

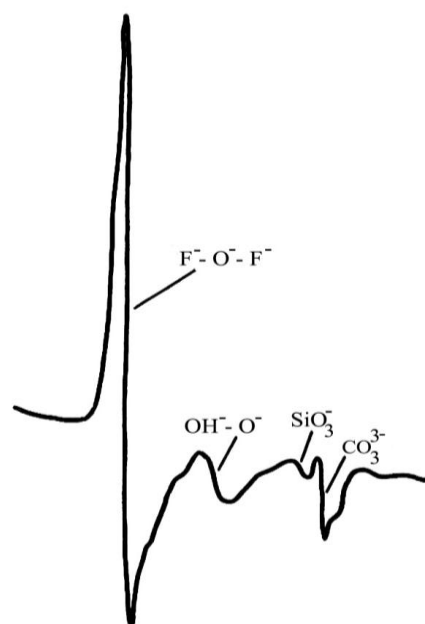
Настоящая работа является продолжением ранее выполненного авторами изучения морфоструктурных признаков, конституционных особенностей минерала (рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия) с привлечением методологических возможностей топоминералогии, онтогении, минералогическим обоснованием природы технологических свойств апатита [6, 7, 8]. В рудах месторождения были выделены четыре основные морфоструктурно-конституционные разновидности апатита. Качественно различаясь по комплексу признаков, они образуют единый эволюционный пространственно-временной ряд изменчивости в строгом соответствии с этапами и стадиями формирования месторождения, что четко прослеживается в процессе его минералогического картирования. Было показано, что ксеноморфные выделения апатита I распространены в апатит-форстеритовых маложелезистых рудах периферийной части рудного комплекса (зона «закалки»); полиэдрические индивиды апатита II – в апатитизированных силикат-содержащих разновидностях комплексных руд, доминирующих в контуре рудного тела; выделения апатита III – в зоне карбонатитового ядра, где получили развитие карбонат-содержащие разновидности комплексных руд; апатита IV – в так называемой «аномальной» зоне карбонатитового ядра, где проявлена редкометалльная минерализация [6, 7].

В настоящей работе представлены результаты изучения спектров ЭПР и термолюминесценции ковдорского апатита с учетом его морфоструктурной и кристаллохимической неоднородности.

Спектры электронного парамагнитного резонанса изучались для поликристаллических образцов минерала при комнатной температуре при помощи радиоспектрометра РЭ-1306, который характеризуется высокой чувствительностью и позволяет проводить детальный анализ спектров ЭПР, и Минск-12М, который при меньшей чувствительности спектров характеризуется высокой производительностью, обеспечивает выполнение серийных ЭПР-анализов, что особенно важно при топоминералогических исследованиях.

Отбор микромонофракций апатита проводился с помощью бинокулярного микроскопа. Это позволяло одновременно осуществлять структурно-морфологическую идентификацию минеральных индивидов. Был изучен материал 83 пробы, равномерно отобранных в контуре рудного тела.

Типичный спектр апатита Ковдорского месторождения представлен на рис. 1. Его интерпретация дала возможность установить следующие парамагнитные центры, характеристика которых основана на сопоставлении соответствующих значений  $g$ -факторов с известными литературными данными [1, 5]:  $F^- - O^- - F^-$  ( $g_{\perp} = 2,054$ ),  $OH^- - O^-$  ( $g_{\perp} = 2,029$ ),  $CO_3^{3-}$  ( $g_{\perp} = 2,003$ ), иногда  $SiO_3^-$  ( $g_{\perp} = 2,009$ ). Близкий состав ионных радикалов описан для апатита Маймеча-Котуйского ийолит-карбонатитового комплекса [2], а также для апатита из карбонатитов Украинского щита [5].



**Рис. 1.** Характерные линии поглощения парамагнитных центров на спектрах ЭПР апатита Ковдорского месторождения.

Возникновение парамагнитных центров связано с развитием в ионной части структуры минерала соответствующих изоморфных замещений. Важно подчеркнуть, что качествен-

ный набор отмеченных линий поглощения хорошо согласуется с таковыми для ИК-спектров апатита комплексных руд, которые также четко фиксируют присутствие в структуре минерала гидроксил- и карбонат-ионов, указывают на взаимосвязь гидроксильной группы с кислородом [8].

Интенсивность линии поглощения радикала  $F^{\cdot-}O^{\cdot-}F^{\cdot-}$  оказалась достаточно чувствительной (типоморфной) для выделенных нами ранее в пределах месторождения морфоструктурно-конституционных разновидностей апатита [6]. Формирование этого центра обусловлено захватом кислородом «дырки» в позиции иона  $F^-$  на гексагональной оси структуры минерала [3]. Следовательно, интенсивность соответствующей линии поглощения определяется, преимущественно, дефицитом присутствия галогена. Частичное замещение  $F$  на  $O$  было установлено нами ранее при интерпретации ИК-спектров апатита [8]. Центр  $F^{\cdot-}O^{\cdot-}F^{\cdot-}$  оказался наиболее стабильным и был уверенно проявлен на всех изученных спектрах ЭПР апатита месторождения.

В результате, максимальной интенсивностью линии поглощения радикала  $F^{\cdot-}O^{\cdot-}F^{\cdot-}$  характеризуются спектры ЭПР апатита II ( $J_{cp}=21,38$  отн. ед.) минимальной – спектры апатита III ( $J_{cp}=8,4$  отн. ед.), что вполне удовлетворительно объясняется более высоким содержанием фтора в апатите из карбонат-содержащих разновидностей руд и, соответственно, меньшей активностью кислорода. Аналогичное уменьшение концентрации  $F^{\cdot-}O^{\cdot-}F^{\cdot-}$ -центров в апатите из карбонатитов по сравнению с апатитом из вмещающих силикатных пород отмечается в работе [5]. Низкие значения интенсивности линии апатита I ( $J_{cp}=8,25$  отн. ед.) и повышенные для апатита IV ( $J_{cp}=14,6$  отн. ед.) имеют, вероятно, более сложный и неоднозначный причинный характер, обусловленный особенностями эволюции параметров минералообразующей системы, что в итоге предопределило специфику генезиса каждого из рассматриваемых разновидностей минерала.

Выявленные особенности спектров ЭПР апатита позволили представить карту-схему пространственной изменчивости интенсивнос-

ти линии поглощения парамагнитного центра  $F^{\cdot-}O^{\cdot-}F^{\cdot-}$  в пределах месторождения (рис. 2).



**Рис. 2.** Схематическая карта пространственной изменчивости интенсивности линии поглощения  $F^{\cdot-}O^{\cdot-}F^{\cdot-}$  спектров ЭПР апатита.

Области распространения разных значений интенсивности линии поглощения (отн. ед.): 1 – менее 10; 2 – от 10 до 15; 3 – более 15;

4 – контур месторождения; 5 – контур «аномальной» зоны.

Наименьшая интенсивность линии отмечается для апатита из периферийной части рудного комплекса, где распространены апатит-форстеритовые маложелезистые руды зоны «закалки», содержащие апатит I, и для апатита из карбонатитового ядра (apatит III). Наибольшая – для апатита из апатит-форстерит-магнетитовых и форстерит-магнетитовых руд (apatит II), занимающих промежуточное положение в строении рудного комплекса. В «аномальной» зоне прослеживается незначительный рост интенсивности линии  $F^{\cdot-}O^{\cdot-}F^{\cdot-}$  апатита.

Максимальные значения рассматриваемой характеристики отмечены для апатита из участков развития линейных разрывных нарушений северо-западного и субширотного простирания, а также северного примыкания к карбонатитовому ядру (рис. 2).

Люминесценцию апатита авторы изучали с помощью прибора «Термолюм» методом термовысвечивания материала 31 мономинеральных фракций при нагревании до 400°C.

Термолюминесцентные параметры апатита также были отнесены к его типоморфным характеристикам. В частности, апатит из силикат-содержащих руд (апатит I и II) характеризуется относительно простой формой кривых термовысвечивания с проявлением пика только в области высоких температур ( $T_m \approx 400^\circ\text{C}$ ). Причем спектры апатита II отличаются более интенсивным свечением (рис. 3).

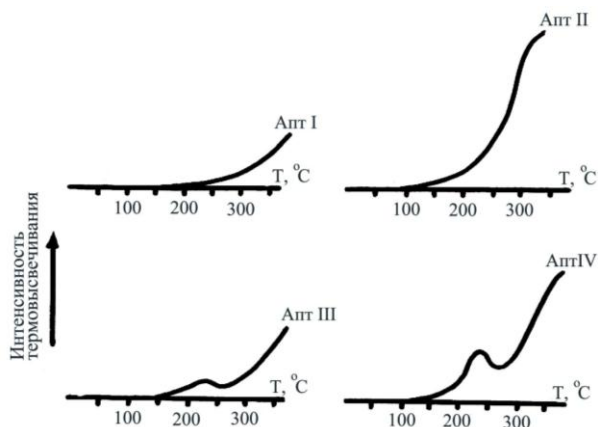


Рис. 3. Характер термолюминесцентных кривых апатита.

Для апатита из карбонат-содержащих руд (апатит III и IV) характерно появление еще одного четкого низкотемпературного пика ( $T_m \approx 235^\circ\text{C}$ ), что объясняется изоморфным вхождением Mn в позиции Ca в семерной координации [9]. В этом случае ионы марганца выполняют роль эффективных дырочных центров, переход которых в двухвалентное состояние сопровождается высвобождением энергии. Апатит IV из «аномальной» зоны характеризуется более высокой интенсивностью свечения.

Вариации интенсивности линии F<sup>-</sup>-O<sup>-</sup>-F<sup>-</sup> в спектрах ЭПР апатита выделенных четырех разновидностей согласуются с изменчивостью интенсивности спектров термолюминесценции. Это связано с тем, что обе конституционные характеристики минерала определяются, прежде всего, качественным набором электронно-дырочных дефектов, их количеством и ориентацией в его структуре.

Выявлена четкая взаимосвязь параметров спектров ЭПР и термолюминесценции апатита месторождения с соответствующими геолого-промышленными видами комплексных руд, а также с их приуроченностью к линейным (апатит II) и кольцевым (апатиты III и IV) разрывным нарушениям, что, в конечном итоге, закрепляет фиксацию выделенных разновидностей апатита в пространстве, а с позиций онтогении – и во времени.

Таким образом, спектры ЭПР и термовысвечивания носят ярко выраженный типоморфный характер, подчеркивают и дополняют сведения о принципиальном различии природы выделенных ранее авторами морфоструктурно-конституционных разновидностей минерала, указывают на специфику условий и механизма генезиса каждого из них, подтверждают эффективность и целесообразность комплексного изучения кристаллохимической эволюции апатита Ковдорского месторождения.

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Гилинская Л.Г. Электронный парамагнитный резонанс в изучении фосфатов кальция / Исследование фосфатов кальция физическими методами // Новосибирск: Наука, 1979. – С. 39-48.

Gilinskaya L.G. Electronic paramagnetic resonance in studying calcium phosphate (in Russian) / Calcium phosphate studying using physical methods // Novosibirsk: Nauka, 1979. – P. 39-48.

2. Гилинская Л.Г., Егоров Л.С. Спектры ЭПР апатитов Маймеча-Котуйского ийолит-карбонатитового комплекса // Геохимия. – 1984. – №2. – С. 1858-1868.

Gilinskaya L.G., Egorov L.S. The ESR spectra of apatites from Maimecha Kotuy ijolite-

carbonatite complex (in Russian) // *Geochemistry*.– 1984.– №2.– P. 1858-1868.

3. **Гилинская Л.Г., Щербакова М.Я.** Изоморфные замещения и структурные нарушения в апатите по данным электронного парамагнитного резонанса / *Физика апатита* // Новосибирск: Наука, 1975.– С. 7-63.

**Gilinskaya L.G., Shcherbakova M.Ya.** Isomorphous substitution and structural failure in apatite after the data of electronic paramagnetic resonance (in Russian) / *Apatite physics* // Novosibirsk: Nauka, 1975.– P. 7-63.

4. **Горбунов Г.И., Бельков И.В. Макиевский С.И. и др.** Минеральные месторождения Кольского полуострова // Ленинград, 1981.– 272 с.

**Gorbunov G.I., Bel'kov I.V., Makievskiy S.I., et al.** Mineral deposits of the Kola Peninsula (in Russian) // *Leningrad*, 1981.– 272 p.

5. **Калиниченко А.М., Бучинская Н.И., Багмут Н.Н., Прошко В.Я.** Кристаллохимические особенности апатита из различных пород Украинского щита // *Минералогический журнал*.– 1987.– Т. 9, №3.– С. 45-50.

**Kalinichenko A.M., Buchynskaya N.I., Bagmut N.N., Proshko V.Ya.** Crystal chemical features of apatite from different rocks of the Ukrainian Shield (in Russian) // *Mineralogical Journal*.– 1987.– V. 9, №3.– P. 45-50.

6. **Пирогов Б.И., Трунин А.Н.** Морфоструктурные особенности апатита Ковдорского месторождения // *Геолого-минералогический вестник Криворізького технічного університету*.– 2000.– №1-2 (3-4).– С. 153-167.

**Pirogov B.I., Trunin A.N.** Morphostructural peculiarities of apatite from Kovdor deposit (in Russian) // *Geology and mineralogy bulletin of Kryvyi Rih technical university*.–2000.– №1-2 (3-4).– P. 153-167.

7. **Пирогов Б.И., Трунин А.Н., Холошин И.В.** Онтогенез и технологическая минералогия апатита комплексных руд Ковдорского месторождения // *Записки Всесоюзного минералогического общества*.– 1991.– №5.– С. 40-51.

**Pirogov B.I., Trunin A.N., Kholoshin I.V.** Ontogeny and technological mineralogy of apatite of complex ores from Kovdor deposit (in Russian) // *Proceedings of the All-Union mineralogical society*.– 1991.– №5.– P. 40-51.

8. **Пирогов Б.И., Трунин А.Н., Холошин И.В.** ИК-спектры апатита Ковдорского месторождения // *Геолого-минералогічний вісник Криворізького технічного університету*.– 2001.– №1 (5).– С. 78-87.

**Pirogov B.I., Trunin A.N., Kholoshin I.V.** IR spectra of apatite from Kovdor deposit (in Russian) // *Geology and mineralogy bulletin of Kryvyi Rih technical university*.– 2001.– №1 (5).– P. 78-87.

9. **Таращан А.Н.** Люминесценция минералов // Киев: Наукова думка, 1978.– 296 с.

**Tarashchan A.N.** Luminescence of minerals (in Russian) // Kiev: Naukova dumka, 1978.– 296 p.

10. **Терновой Ю.И., Сулимов В.И., Тарасенко Ю.И.** Геолого-промышленные типы руд Ковдорского месторождения / Перспективы развития Ковдорского промышленного комплекса // *Апатиты: Изд. Кольского филиала АН СССР*, 1972.– С. 7-16.

**Ternovoy Y.I., Sulimov V.I., Tarasenko Yu.I.** Geological and industrial types of ores of Kovdor deposit (in Russian) / *Prospects for the development of Kovdor industrial complex* // *Apatity: Publishing house of Kola branch of the USSR Academy of science*, 1972.– P. 7-16.

### **ПИРОГОВ Б.И., ТРУНИН О.М., ХОЛОШИН И.В. Деякі риси кристалохімії апатиту Ковдорського родовища.**

**Резюме.** За результатами вивчення спектрів ЕПР і кривих термолюмінесценції апатиту Ковдорського родовища, розглянуті особливості кристалохімічної неоднорідності мінералу. Спектри ЕПР фіксують характеристичні смуги поглинання парамагнітних центрів  $F^{\cdot-}O^{\cdot-}F^{\cdot-}$  ( $g_{\perp} = 2,054$ ),  $OH^{\cdot-}O^{\cdot-}$  ( $g_{\perp} = 2,029$ ),  $CO_3^{\cdot-}$  ( $g_{\perp} = 2,003$ ), рідше  $SiO_3^{\cdot-}$  ( $g_{\perp} = 2,009$ ). Найбільш інформатив-

ною є лінія поглинання іонного радикалу  $F^-O^-F^-$ , інтенсивність якої виявила чутливість до різновиду апатитової мінералізації, що дозволило скласти карту-схему її просторової мінливості в межах родовища. Параметри кривих термолюмінесценції також віднесені до типоморфних: їх використання дозволяє чітко ідентифікувати морфоструктурно-конституційні різновиди апатиту.

**Ключові слова:** Кольський півострів, Ковдорське родовище, бадделеїт-apatит-магнетитові руди, апатит, ЕПР-спектри, термолюмінесценція, кристалохімія.

### **ПИРОГОВ Б.И., ТРУНИН А.Н., ХОЛОШИН И.В. Некоторые черты кристаллохимии апатита Ковдорского месторождения.**

*Резюме.* По результатам изучения спектров ЭПР и кривых термолюминесценции апатита Ковдорского месторождения, рассмотрены особенности кристаллохимической неоднородности минерала. Спектры ЭПР фиксируют характеристические полосы поглощения парамагнитных центров  $F^-O^-F^-$  ( $g_{\perp} = 2,054$ ),  $OH^-O^-$  ( $g_{\perp} = 2,029$ ),  $CO_3^{3-}$  ( $g_{\perp} = 2,003$ ), реже  $SiO_3^-$  ( $g_{\perp} = 2,009$ ). Наиболее информативной является линия поглощения ионного радикала  $F^-O^-F^-$ , интенсивность которой выявила чувствительность к разновидности апатитовой минерализации, что позволило составить карту-схему ее пространственной изменчивости в границах месторождения. Параметры кривых термолюминесценции также отнесены к типоморфным: их использование позволяют четко идентифицировать морфоструктурно-конституционные разновидности апатита.

**Ключевые слова:** Кольский полуостров, Ковдорское месторождение, бадделеит-apatит-магнетитовые руды, апатит, ЭПР-спектры, термолюминесценция, кристаллохимия.

### **PYROGOV B.I., TRUNIN O.M. KHOLOSHYN I.V. Some features of the crystal chemistry of apatite from Kovdor deposit.**

*Summary.* The results of the study of the ESR spectra and thermoluminescence curves of the apatite from baddeleyite-apatite-magnetite ores of Kovdor deposits were used to estimate the crystal chemical heterogeneity of the mineral. The deposit is located in the southwestern part of the Kola Peninsula within the rock mass of ultrabasic, alkaline rocks and carbonatites of the same name. The presence of apatite in the general technological scheme of complex ores processing specifies the relevance of studying the entire spectrum of its typomorphic characteristics.

Studies, that were completed earlier, allowed the authors to identify four main varieties of apatite which form a single evolutionary spatiotemporal sequence.

Absorption bands of paramagnetic centers  $F^-O^-F^-$  ( $g_{\perp} = 2.054$ ),  $OH^-O^-$  ( $g_{\perp} = 2.003$ ),  $CO_3^{3-}$  ( $g_{\perp} = 2.009$ ), sometimes  $SiO_3^-$  ( $g_{\perp} = 2.009$ ) are specific for a typical ESR spectrum of the apatite from Kovdor deposits. Their generating is connected with the development of the relevant isomorphic replacements in the structure of the mineral. The absorption line of the radical ion  $F^-O^-F^-$  was the most informative, its intensity revealed sensitivity to the variety of apatite mineralization. It allowed determining peculiarities of its spatial variability within the deposit. The lowest intensity of this line is characteristic of the apatite from the peripheral part of the deposit where apatite-forsterite low-iron ores are common, as well as of the apatite from carbonatite core of the deposits. The greatest intensity of this apatite line is noticed for apatite-magnetite-forsterite and forsterite-magnetite ores occupying an intermediate position in the structure of the ore complex.

Thermoluminescence curve parameters have also been attributed to the typomorphic characteristics of the apatite. Their use allows clear identification of the morphological and constitutional variety of the mineral. The apatite from silicate-containing ores is characterized by a relatively simple form of the thermoluminescence curves with manifestation of maximum at high temperatures (about 400°C). An-

*other clear low temperature (about 235°C) peak is characteristic for the apatite from carbonate-containing ores, which is explained by isomorphic occurrence of Mn at Ca position in septenary coordination. Manganese ions serve as effective hole centers which transition to the divalent state is accompanied by a release of energy. Curves of the apatite from the central part of the deposit have a higher intensity of luminescence.*

*The results obtained have shown effectiveness and feasibility of a comprehensive study of crystal chemical evolution peculiarities of the apatite from the deposit.*

**Key words:** Kola peninsula, Kovdor deposit, baddeleyite-apatite-magnetite ores, apatite, ESR spectra, thermoluminescence, crystal chemistry.

*Надійшла до редакції 20 листопада 2015 р.  
Представив до публікації професор О.І.Матковський.*