



## XRD structural characteristics of fluorapatite from Jurassic phosphorite concretions, Gintsi deposit

### Рентгеноструктурна характеристика на флуорапатит от юрски фосфоритови конкреции, находище Гинци

Ventsislav Stoilov<sup>1</sup>, Ognyan Petrov<sup>1</sup>, Milen Kadiyski<sup>2</sup>, Ivan Donchev<sup>1</sup>  
 Венцислав Стоилов<sup>1</sup>, Огнян Петров<sup>1</sup>, Милен Кадийски<sup>2</sup>, Иван Дончев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Central Laboratory of Mineralogy and Crystallography, 1113 Sofia;

E-mails: stoilov.v@gmail.com; opetrov@dir.bg; idonchev@clmc.bas.bg

<sup>2</sup> Laboratory for Mineralogical Crystallography, University of Bern, Freiestr. 3, CH-3012 Bern, Switzerland;

E-mail: kadiyski@krist.unibe.ch

**Abstract.** Investigated are concretions from Gintsi concretionary phosphorite deposit. The mineral and structural features of apatite are studied by powder X-ray diffraction analysis. The Rietveld refinement method is also applied. As a result, new data are obtained for the mineral composition and structural specificity of the phosphate matter from the deposit.

**Key words:** phosphate minerals, phosphorites, XRD, Rietveld, Gintsi, Bulgaria

#### Въведение

Конкреционните фосфоритови проявявания в юрата са широко разпространени от плийнсбах до калов. Вместващите скали са варовици, слабоглинести варовици, глинести варовици (мергели) и аргилити. Фосфоритовите конкреции са наблюдавани в слоеве (5 до 50 cm), пластове и пачки (до 10 m) (Начев, 1988).

Сред тези находища Гинци е избрано за най-представителното. Намира се на около 45 km СЗ от София. Конкреционните фосфорити са открити и описани детайлно от Атанасов (1953). По-късно находището е проучено с канали и геоложко картиране (Начев и др., 1961; Алексиев, Арнаудов, 1965). Вместващите варовити скали съдържат от 1 до 3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а фосфоритовите конкреции са разпределени неравномерно. Фосфоритовите пластове с дебелина до 5,5 m се състоят от микрозърнест калцит, биодетритус, глинести минерали, кварц, мусковит, фосили и фосфоритови конкреции. Последните имат неправилна до сферична форма, тъмносив до черен цвят и едрина до 15 cm. Те са плътни, изградени са от жълт изотропен флуорапатит (до 60%), копролити, псевдоморфозиран от апатит калцит и основна маса, биодетрит (криноиди, бивалвии, брахиоподи, фораминифери, спиккули на гъби, бриозои), илит, глауконит, кварц, пирит и слюди. Спайката е здрава и отделянето на конкрециите е трудно (Начев, 1988).

Фосфоритовите конкреции са с доста променлив състав, като съдържат от 4,2 до 27,3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, средно около 12% (Начев, 1988). Характеризират се с високи концентрации на редки земи, U и Th (Алексиев, Арнаудов, 1965). Според Начев (1988) те са типични диагенетни образувания.

#### Материал и методика

Пробите от находището са събрани от естествени разкрития на фосфоритите в близост до главния път София—Лом. От тях са отделени разнородни конкреции и е приготвена представителна за находището проба, която е смляна до подходяща едрина. Чрез допълнително квартоване са отделени проби за минераложките изследвания. Част от пробата е предварително обогатена на фосфатни минерали чрез селективно разтваряне на карбонатните минерали. Приложен е метод на избирателна разтворимост с използване на 0,5M разтвор на триамониев цитрат — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Silverman et al., 1952). За характеристика на минераложките и структурни особености е използван прахов рентгено-дифрактометричен анализ (РДА, ДРОН 3М, Fe-филтрувано CoK<sub>α</sub> лъчение). Данните са обработвани с помощта на пакети от компютърни програми. Направен е Ритвелд анализ с програмата FullProf (Rodriguez-Carvajal et al., 1998), веднъж за количествена интерпретация и втори път за уточняване на структурните параметри на флуорапа-

тита. Размерността на микрокристалитите на апатита е определена с помощта на компютърната програма WinFit (Krumm, 1994), посредством профилен анализ на пиковите в праховата рентгенограма.

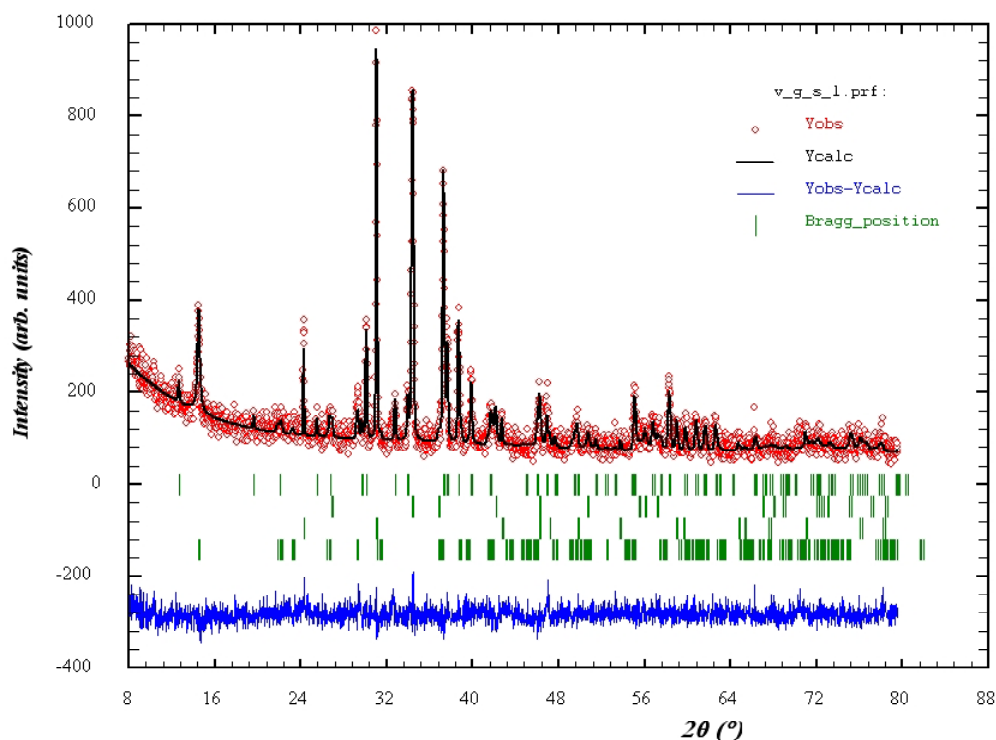
### Резултати и дискусия

С помощта на РДА във фосфоритовите конкреции са установени следните минерали: кварц, калцит, апатит, шамозит и малко слюда и калиев фелдшпат (санидин). След справка с базата данни PDF (Powder Diffraction File) на ICDD (International Centre for Diffraction Data) е определен точният тип на апатита, който напълно съвпада с данните за флуорапатит (ICDD; Ref.

Code 15-0876). Това потвърждава данните на Начев (1988).

За количествена характеристика на минералните фази и структурна характеристика на флуорапатита в пробата е приложен Ритвелд анализ. Рафинацията и в двата случая е осъществена до следните фактори на достоверност:  $R_p=10,11$ ,  $R_w=13,17$ ,  $R_B=3,08$  (фиг. 1).

Средната проба от фосфоритовите конкреции показва следните количества (тегл. %): калцит — 37, флуорапатит — 37, кварц — 13, шамозит — 9,5, мусковит — 3, санидин <1. След разтваряне на калцита от пробата с помощта на амониев цитрат и относителното ѝ обогатяване на останалите минерали, методът на Ритвелд е приложен отново за уточнение на структурните пара-



Фиг. 1. Профилно напасване на експерименталната и структурно моделираната дифрактограма на средна проба от фосфоритовите конкреции

Таблица 1. Атомни позиции и заселености в структурата на флуорапатит от находище Гинци

Атоми (Wyckoff position)	Атомни координати			Заселеност по ICSD	Заселеност в изследваната проба
	x	y	z		
Ca1 (4f)	0,3333	0,6667	0,0012	0,990	0,951
Ca2 (6h)	0,2415	0,0071	0,2500	0,986	0,964
P1 (6h)	0,3982	0,3689	0,2500	1,008	0,853
O1 (6h)	0,3268	0,4850	0,2500	0,988	1,000
O2 (6h)	0,5881	0,4668	0,2500	0,988	0,981
O3 (12i)	0,3415	0,2569	0,0704	0,989	0,893
F1 (2a)	0,0000	0,0000	0,2500	0,906	0,985

метри на изследвания флуорапатит. За моделиране структурата на апатита е използвана структурна информация за подобен тип флуорапатит от Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) (Sudarsanan et al., 1972). В пространствена група  $P 63/m$  са уточнени: параметри на елементарна клетка:  $a = 9,3582(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,8889(6) \text{ \AA}$ ;  $V = 522,479 \text{ \AA}^3$ . Наблюдава се промяна в размера на елементарната клетка — параметърът  $a$  намалява, докато  $c$  расте в сравнение с данните от ICSD (Sudarsanan et al., 1972). В рафинираната структура се наблюдава повишена заселеност в позицията 2a на флуорния атом в сравнение с използваната от ICSD флуорапатитова структура (Табл. 1).

Размерът на микрокристалитите на флуорапатита, измерен по основните му рефлексии (002), (211), (112), (300) и (202), е представен в Табл. 2. Данните показват, че микрокристалитите са подчертано изометрични. Средният им размер варира в много тесни граници — 500–550  $\text{\AA}$ .

### Заклучение

Получени са нови данни за флуорапатита от фосфоритовото находище Гинци. РДА потвърждава данните на Начев (1988), че фосфатната фаза в

### Литература

- Алексиев, Е., В. Арнаудов. 1965. Редки земи, уран и торий в някои български фосфорити. — *Тр. геол. България, сер. геохим., минерал. и петрогр.*, 5, 69–78.
- Атанасов, Г. Д. 1953. Литология на юрските отложения от южните склонове на Софийска Стара планина, западно от р. Искър. — *Изв. Геол. инст.*, 2, 145–181.
- Начев, И. 1988. Фосфорити. — В: *Неметални полезни изкопаеми в България. Том I — Екзогенни промишлени минерали и скали*. С., Техника, 151–194.
- Начев, И., Т. Николов, Л. Славова-Начева. 1961. Разпределение и особености на конкреционни фосфорити в България. — *Тр. Геол. Бълг., сер. строител. и тект.*, 3, 139–169.

Таблица 2. Размер на микрокристалитите на флуорапатит от находище Гинци

рефлексии (hkl)	големина на микрокристалитите, $\text{\AA}$	
	средна проба	разтворена проба
002	607	599
221	502	543
112	570	538
300	461	504
202	525	561

конкрециите от находището е флуорапатит. Получените резултати от рафиницията на флуорапатитовата структура показват, че той се различава от други флуорапатити по това, че заселеността на флуора е повишена в съответната му структурна позиция 2a. Разликата в параметрите на елементарната клетка на изследвания флуорапатит, в сравнение с този от ICSD говори също за повишено съдържание на флуор. От друга страна, получените данни за размерността на микрокристалитите на флуорапатита показват подчертана изометричност. Такава изометричност обаче е характерна за синтетични хидроксил-апатити. Изясняването на тази особеност ще бъде предмет на следващи изследвания.

- Krumm, S. 1994. WINFIT 1.0 — A computer program for X-ray diffraction line profile analysis. — In: *XIII Conference on Clay Mineralogy and Petrology, Acta Universitatis Carolinae Geologica*, 38, 253–361.
- Rodriguez-Carvajal, J., T. Roisnel. 1998. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT applications for diffraction commission for powder diffraction. — *International Union for Crystallography, Newsletter No 20*.
- Silverman, S. R., R. K. Fuyat, J. D. Weiser. 1952. Quantitative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatites. — *Amer. Mineral.*, 37, 211–222.
- Sudarsanan, K., P. E. Mackie, R. A. Young. 1972. Comparison of synthetic and mineral fluorapatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , in crystallographic detail. — *Materials Research Bulletin*, 7, 1331–1338.