



Минерален състав и сравнителна характеристика на български фосфорити с олигоценска възраст

Венцислав Стоилов, Иван Дончев, Огнян Петров, Вилма Петкова, Юри Кълвачев, Надежда Лихарева

Централна лаборатория по минералогия и кристалография „Акад. Иван Костов“, Българска академия на науките, ул. „Акад. Георги Бончев“, бл. 107, 1113 София;
E-mails: vstoilov@clmc.bas.bg, idonchev@clmc.bas.bg, opetrov@dir.bg, vensto@dir.bg, kalvachev@clmc.bas.bg

V. Stoilov, I. Donchev, O. Petrov, V. Petkova, Y. Kalvachev, N. Lihareva. 2006. *Mineral composition and comparative characteristics of Bulgarian Oligocene phosphorites*. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 67, 1–3, 143–148.

Abstract. Investigated are two poor in phosphates Oligocene phosphorite deposits of volcanogenic-sedimentary origin – Gorna Glogovitsa and Dalbok Izvor. The samples are taken from different points of old exploration places. The mineral, crystal chemical and structural features of the samples are studied by powder X-ray diffraction, differential thermal gravimetric analysis, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. As a result, new data are obtained for the mineral composition, crystallinity and structural specificity of the phosphate matter in the samples from the two studied deposits. Proved is the presence of fluorapatite in both deposits, but with different amount of carbonate ions in the structure. It is established that during the thermal treatment the structure of carbonatefluorapatite undergoes changes – additional re-crystallization of fluorapatite or/and formation of $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Key words: phosphate minerals, phosphorites, Dalbok Izvor, Gorna Glogovitsa, Bulgaria.

Въведение

Търсенето на промишлени фосфоритови находища у нас започва след 50-те години на миналия век. В продължение на 10–12 години са проведени търсещи и проучвателни работи, като са открити юрски, долнокредни и горнокредни конкреционни фосфорити (Северна България), както и олигоценски микрозърнести фосфорити с вулканогенно-седиментен произход (Южна България и Краището) (Начев, 1988). Частично са проведени и технологични изследвания на фосфорити от Каспичан и Санадиново в лабораторни условия, а през 80-те години са извършени полупромишлени изпитания с глауконит-фосфоритовата суровина от Санадиново (Пиронков и др., 1991).

Обект на настоящото изследване са по-слабоизучените фосфоритови находища с олигоценска възраст – Дълбок Извор и Горна Глоговица. Микрозърнестите фосфорити от олигоцен са образувани във вулканогенно-седиментни условия и са вместени в туфи, туфити и биогенни варовици. Тези находища са малки по размери, сравнително богати на фосфатно вещество, но трудно обогатими (Начев, 1988).

Находище Горна Глоговица се намира в Трънско Краище, Западна България. Фосфори-

тите са образувани в олигоценска вулканогенно-седиментна среда. Фосфоритовият пласт е с дебелина до 0,5 m със средно съдържание на P_2O_5 – 22,2 тегл. %. В туфозните варовици то е около 6,0 тегл. %, а в туфозните кластични скали – от 6,0 до 11,3 тегл. % (Горанов и др., 1971).

Находище Дълбок Извор е разположено югоизточно от гр. Пловдив, край с. Дълбок Извор. Открито е през 1961 г. и е проучено с геоложко картиране и канали (Начева, Кокев, 1966). Фосфоритите са образувани сред олигоценски вулканогенно-седиментни скали, асоцииращи с варовици и кремъчни образувания. Вулканогенно-седиментните скали са представени от туфи, туфити и туфозни пясъчници, конгломерати и брекчи. В горната част на тези пластове са установени фосфоритовите слоеве (до 0,30 m дебелина), под контакта им с варовици и кремъчни скали. Съдържанието на P_2O_5 във фосфоритите е от 16,4 до 37,5 тегл. % (Начев, 1988).

Материал и методика

Изследвани са проби от двете находища. Опробвани са стари проучвателни изработки от 60-те години на 20 век. Отбрани са точкови проби от канали. От тях са получени средни проби, пред-

ставителни за находищата, и чрез допълнително квартоване са отделени проби за минераложките изследвания. Пробите предварително са обогатени на фосфатни минерали чрез селективно разтваряне на карбонатните минерали. Приложен е метод на избирателна разтворимост с използване на 0,5 М разтвор на триамониев цитрат — $C_6H_5O_7(NH_4)_3$ (Silverman et al., 1952). Счита се, че в този разтвор разтворимостта на калцита надвишава тази на флуорапатита или карбонатфлуорапатита около 50 пъти. За целта 1 g от смляната до 0,16 mm проба се залива със 100 ml от амониевия цитрат за 24 часа при стайна температура, след което се филтрира и изсушава. За характеристика на минераложките, кристалохимичните и структурните особености са използвани прахов рентгено-дифрактометричен анализ (РДА, ДРОН 3М, Fe-филтрувано CoKa лъчение, и PANalytical X'Pert PRO, Ni-филтрувано CuKa лъчение), диференциално термичен анализ с термогравиметрия (ДТА/ТГ, Stanton Redcroft STA 1500, въздушна газова среда, и скорост на нагряване 10°/min, до 1100°C), сканираща електронна микроскопия (СЕМ, Philips SEM 515) и инфрачервена спектроскопия (ИЧС, Bruker Tensor 37).

Резултати и дискусия

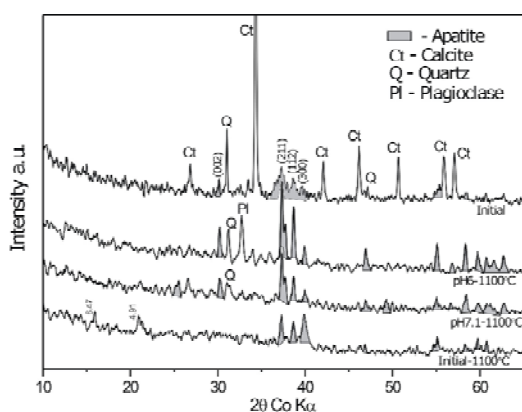
Находище Горна Глоговица. Чрез РДА на представителни фосфоритови проби от находището е установено наличието основно на кварц, калцит и апатит (фиг. 1). След разтварянето на калцита и относителното обогатяване на пробата на останалите минерали се забелязва наличие на плагиоклаз с преобладаващ анортитов компонент. От рентгенограмата се вижда, че фосфат-

ното вещество е финодисперсно, което пречи еднозначно да се определи вида на апатита.

Размерността на микрокристалитите на апатита е определена с помощта на компютърната програма WinFit, посредством профилен анализ на пиковите в праховата рентгенограма (фиг. 1). Средните размери на микрокристалитите са в границите между 60 и 150 Å в направления, перпендикулярни на кристалографските равнини (211), (112) и (300), и 260 Å в направление [001], на което се дължат уширените дифракционни пикове на апатита.

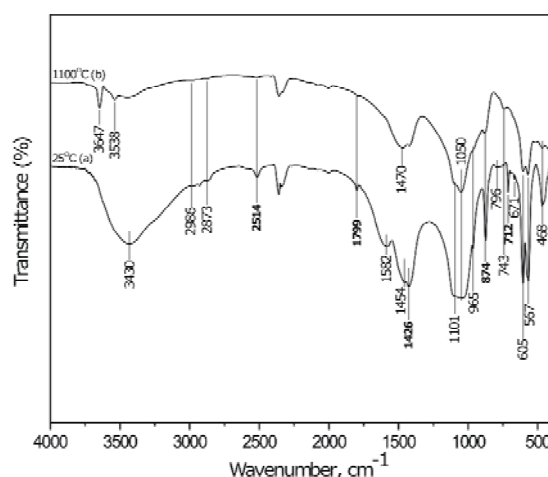
На фиг. 2 са представени ИЧ-спектри на изходна фосфоритова проба от находище Горна Глоговица (а) и на проба, предварително нагрята до 1100°C (б). В изходната проба се наблюдават характерните ивици на калцита — 712, 874, 1426, 1799 и 2514 cm^{-1} , както и на апатита — 567, 605 и 1050 cm^{-1} (Shi et al., 2005). Ивицата при 965 cm^{-1} се отнася за симетрично валентно трептене на PO_4 група. Наблюдават се ивици с нисък интензитет при 2986 и 2873 cm^{-1} , които се отдават на С-Н валентни трептения. Това показва наличие на органично вещество в пробите. Широка ивица между 3660 и 3150 cm^{-1} принадлежи на валентното трептене на хидроксилни групи, свързани посредством водородна връзка с F или друга OH^- група (Veiderma et al., 1996). След нагряване до 1100°C интензитетът на ивиците на калцита намалява чувствително, като някои от ивиците дори изчезват (фиг. 2b).

На фиг. 3 са представени ИЧ-спектри на обработена с амониев цитрат фосфоритова проба от находище Горна Глоговица (а) и на същата, предварително нагрята до 1100°C (б). Не се наблюдават ивици, характерни за калцита. Това обяснява и лекото отместване на ивиците на



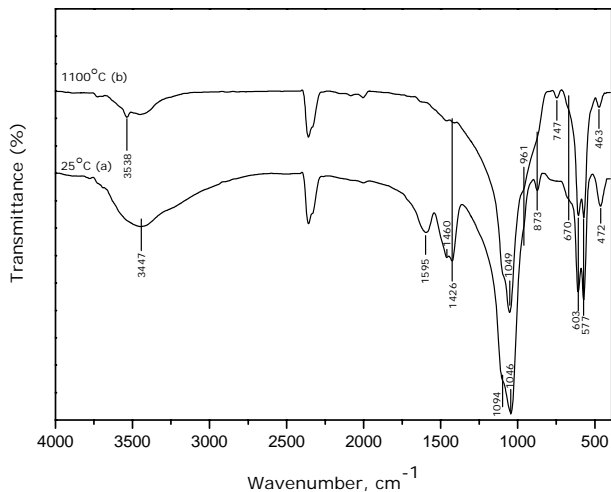
Фиг. 1. Прахови рентгенограми на фосфоритови проби от нах. Горна Глоговица — изходна, нагрята до 1100°C и разтворена (амониев цитрат, рН=6 и рН=7,1) и нагрята до 1100°C

Fig. 1. Powder XRD patterns of phosphorite samples from Gorna Glogovitsa deposit — initial, after heating at 1100°C and after calcite dissolving (ammonium citrate, pH=6 and pH=7.1) and subsequent heating at 1100°C



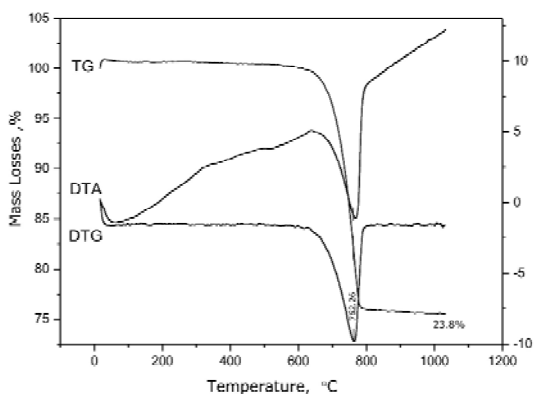
Фиг. 2. Инфрачервени спектри на изходна фосфоритова проба от нах. Горна Глоговица (а) и на проба, предварително нагрята до 1100°C (б)

Fig. 2. Infrared spectra of initial phosphorite sample from Gorna Glogovitsa deposit (a) and of its variety heated to 1100°C (b)



Фиг. 3. Инфрачервени спектри на фосфоритова проба от нах. Горна Глоговица, след предварително разтваряне с амониев цитрат – рН=6 (а) и същата, нагрята до 1100°C (б)

Fig. 3. Infrared spectra of phosphorite sample from Gorna Glogovitsa deposit after preliminary ammonium citrate dissolving – pH=6 (a) and of its variety after heating to 1100°C (b)



Фиг. 4. ДТА/ТГ/ДТГ зависимости на представителна фосфоритова проба от нах. Горна Глоговица

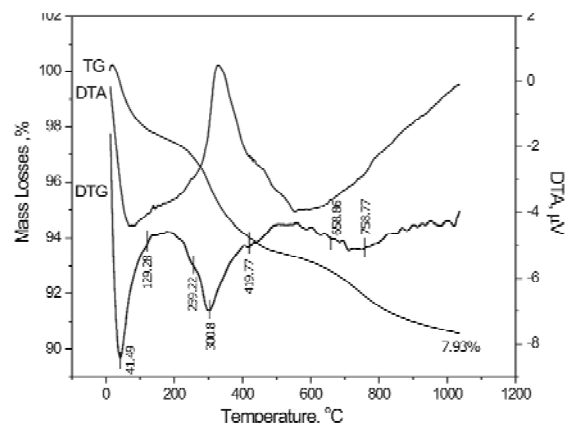
Fig. 4. DTA/TG/DTG curves of a representative sample from Gorna Glogovitsa phosphorite deposit

апатита на обработената проба в сравнение с изходната. При 873 и 1426 cm^{-1} се наблюдават нискоинтензивни ивици, характерни за CO_3^{2-} групата, свързана в структурата на апатита. Ивицата при 873 cm^{-1} е показателна за О-С-О деформационно трептене на В-тип карбонатна група в позиция на PO_4^{3-} в структурата на апатита (Veiderma et al., 1996) (А-тип CO_3^{2-} по Veiderma et al. (1996) замества ОН-групи). Ивицата при 1426 cm^{-1} е инициирана от асиметрично С-О трептене на В-тип CO_3^{2-} . След нагряване на пробата ивицата между 3660 и 3150 cm^{-1} става по-тясна и се появява нова ивица на 3538 cm^{-1} , характерна за връзката ОН-Ф и показваща повишено съдържание на F (фиг. 3б). Подобна

ивица на трептене на ОН⁻ групите в ОН-Ф връзките се наблюдава и при 670 cm^{-1} . Появилата се след нагряване ивица при 747 cm^{-1} принадлежи на симетричното валентно трептене на Р-О-Р връзка, образувана от кондензацията на PO_4^{3-} тетраедри (Veiderma et al., 1996).

На изходната проба е направен ДТА/ТГ анализ с цел доизкрystalизиране на фосфатния материал и по-точно определяне на количеството на карбонатната група в структурата на апатита, както и присъствието на собствени карбонатни минерали, по-рано доказани с РДА и ИЧ. ТГ зависимостта отчита загуба на 23,8 тегл. % в температурния интервал 660–780°C, като съответният ендоефект се дължи вероятно на декарбонатизацията на калцита (фиг. 4).

При очистената от калцит проба се наблюдават няколко термoeфекта. От около 30 до 170°C се проявява ендотермичен ефект с максимум при 41°C (фиг. 5). Този ефект се получава в резултат на отделянето на адсорбираната вода в температурния интервал 20–200°C (Блисковский, 1976). В интервала 220–470°C се наблюдава ясно проявен екзотермичен ефект, дължащ се вероятно на присъствието на органично вещество след химичната обработка на пробата с амониевия цитрат. В температурния интервал 600–840°C се регистрират два ендотермични ефекта, установени по измененията на ДТА зависимостта (в инфлексните точки – 659°C и 759°C). Те са свързани с 0,84 тегл. % загуби за разлагането при 659°C и с 1,07 тегл. % за разлагането при 759°C. Първият от ефектите се свързва с отделяне на конституционната вода, а вторият (до 840°C) – с процес на декарбонатизация. Тъй като пробата предварително е декарбонатизирана, този ендоефект най-вероятно се дължи на свързана CO_3^{2-} група, като допълнителен анион в структурата на апатита.



Фиг. 5. ДТА/ТГ/ДТГ зависимости на проба от нах. Горна Глоговица, предварително разтворена с амониев цитрат с рН=6

Fig. 5. DTA/TG/DTG curves of a representative sample from Gorna Glogovitsa phosphorite deposit after dissolving with ammonium citrate (pH=6)

На твърдите продукти след нагряването до 1100°C също е направен РДА с цел доизясняване на фазовите трансформации на основните компоненти. След нагряването до 1100°C апатитът прекристализира, при което размерите на кристалитите се увеличават и достигат до 350–550 Å. От фиг. 1 може да се види как характерните дифракционни максимуми на апатита с d (Å) 2,79, 2,77, 2,70, 2,62 стават по-тесни.

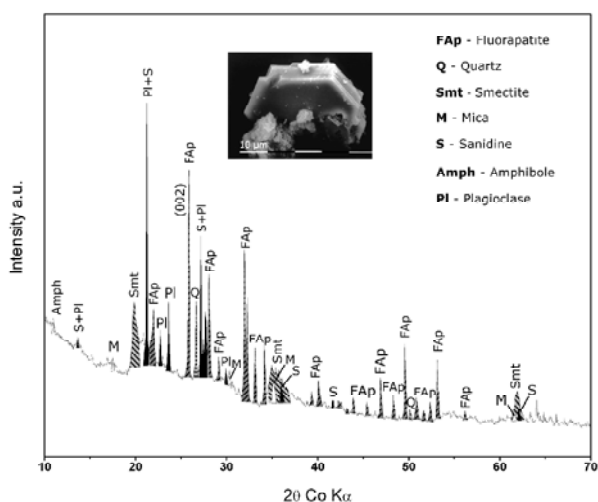
Получените резултати от ДТА/ТГ допълват данните от РДА и ИЧС относно присъствието на структурно свързани CO_3^{2-} групи, като по този начин се потвърждава предположението за частично заместване на PO_4^{3-} групите от CO_3^{2-} , респективно апатитът в образците от находище Горна Глоговица може да се определи като карбонатфлуорапатит.

Находище Дълбок Извор. В настоящото изследване чрез РДА са доказани следните минерали: флуорапатит, кварц, плагиоклаз, смектит, санидин и незначителни количества амфибол и слюда (мусковит). От рентгенограмата се вижда, че фосфатът е добре изкристализирал и е с по-добре изразени базални, в сравнение с останалите рефлексии (фиг. 6). Това е довело до преимуществено ориентиране (текстуриране) на флуорапатитовите кристали в препарата по направление [001]. Проби от находището, изследвани със СЕМ показват хексагонални плочести флуорапатитови кристали (фиг. 6). Наблюдават се и сферолитоподобни образувания, вероятно също изградени от флуорапатит, каквито са описани и в по-ранни изследвания (Начев, 1988).

Чрез профилен анализ на пиковете в праховата рентгенограма на проба от находището е определен средният размер на флуорапатитовите микрокристали: по направление [001] (рефлекс (002)) те са с размер 1000–1100 Å и са почти два

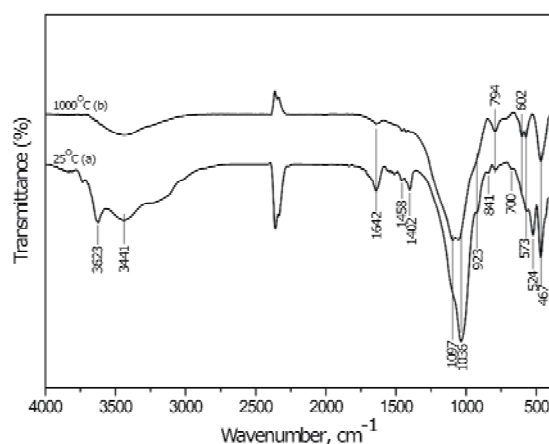
пъти по-големи от размерите по направления, перпендикулярни на (211), (112) и (300) — 550–600 Å. Тези резултати показват съществена разлика в размерите на микрокристалитите на апатита от двете находища.

ИЧС анализът на проба от находище Дълбок Извор не показва наличие на CO_3^{2-} групи, свързани с евентуалното присъствие на калцит (фиг. 7). При 841 и 1458 cm^{-1} се наблюдават ивици, характерни за CO_3^{2-} група, с интензитет по-нисък от тези на фиг. 3. Ивицата при 841 cm^{-1} се отнася за О-С-О деформационно трептене на В-тип карбонатна група, докато ивицата при 1458 cm^{-1} принадлежи на асиметричното С-О трептене на В-тип CO_3^{2-} . Тези нискоинтензивни ивици са характерни за CO_3^{2-} група, свързана структурно в апатита. В спектъра се наблюдават характерните за апатита ивици. Ивиците между 3650 и 3000 cm^{-1} принадлежат на валентното трептене на хидроксилни групи, свързани посредством водородна връзка с F или друга OH^- група, докато част от ивицата при 1642 cm^{-1} се дължи на деформационното трептене на водната молекула. Това потвърждава данните от РДА за наличие на H_2O -съдържащи фази в пробата. За наличието на връзки Si-O свидетелстват ивиците при 524, 794, 1097 и 1402 cm^{-1} . След нагряването на пробата H_2O -съдържащите алумосиликати се разрушават, за което говори изчезването на характеризиращите ги ивици (фиг. 7b). ДТА/ТГ регистрира значителни масови загуби в интервала 220–650°C (фиг. 8). Тези загуби вероятно се дължат на многостъпално отделяне на структурно свързаната вода и OH^- групи от смектита, както и от слюдата. На ДТА кривата се забелязва слабо проявен ендотермичен ефект в интервала 800–930°C, съпроводен с незначителни тегловни загуби (0,43 тегл. %). Този ендое-



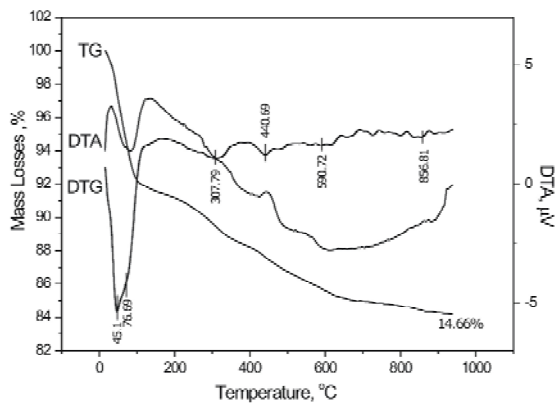
Фиг. 6. Прахова рентгенограма на представителна фосфоритова проба от нах. Дълбок Извор и СЕМ фотография на наблюдаван флуорапатитов кристал

Fig. 6. Powder XRD pattern of a representative phosphorite sample from Dalbok Izvor deposit with SEM photograph of observed fluorapatite crystal



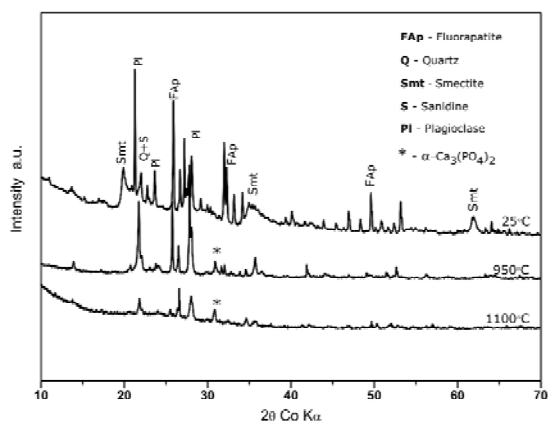
Фиг. 7. Инфрочервени спектри на фосфоритова проба от нах. Дълбок Извор след разтваряне с амониев цитрат — рН=6 (а) и на същата, нагрята до 1000°C (b)

Fig. 7. Infrared spectra of phosphorite sample from Dalbok Izvor deposit after preliminary ammonium citrate dissolving — pH=6 (a) and of its variety after heating to 1000°C (b)



Фиг. 8. ДТА/ТГ/ДТГ зависимости на проба от нах. Дълбок Извор, предварително разтворена с амониев цитрат (рН=6)

Fig. 8. DTA/TG/DTG curves of sample from Dalbok Izvor deposit, preliminary dissolved with ammonium citrate (pH=6)



Фиг. 9. Прахови рентгенограми на представителна фосфоритова проба от нах. Дълбок Извор и след нагряване до 950 и 1100°C, заснети при стайна температура

Fig. 9. Powder XRD patterns of a representative phosphorite sample from Dalbok Izvor deposit and after heating at 950 and 1100°C, recorded at room temperature

фект вероятно се дължи на малкото количество CO_3^{2-} , включено в структурата на флуорапатита. В потвърждение на това идва и изчезването на ивиците при 841 и 1458 cm^{-1} в ИЧ-спектъра на същата проба.

Проведените РДА и ИЧС изследвания доказват, че пробите не съдържат калцит. ИЧ-спектрите показват присъствие на ивици, свързани с валентни и деформационни колебания на водородна връзка с F или OH^- групи. Този факт, както и данните от РДА и ДТА/ТГ, ни дава основание да твърдим, че апатитът в пробите от нахо-

дище Дълбок Извор е флуорапатит. Такъв е доказан в находището и при по-ранни изследвания (Начева, Кокев, 1966, Начев, 1988)

Съпоставянето на прахови рентгенограми на проба от находището, нагрята до различни температури, показва термична нестабилност на флуорапатита при температури, значително по-ниски от $T_{\text{топ}}$ (фиг. 9). При 950°C пробата почти напълно е загубила смектитовия си компонент и слюдата. Нагрята на 1100°C апатитът се трансформира в $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, плагиоклазът е почти непроменен, а кварцът е останал напълно незасегнат. Това понижаване на термичната стабилност на флуорапатита може да се дължи на присъствието на допълнителни силикатни фази, понижаващи $T_{\text{топ}}$, каквито в пробите от находище Горна Глоговица не се наблюдават.

Заклучение

В резултат на приложените методи на РДА, ИЧС и ДТА/ТГ са получени нови данни за минералния състав, степента на кристалност, размер на кристалитите и обща структурна характеристика на фосфатното вещество в олигоценските фосфорити от двете находища. Доказано е, че чрез подходяща химична обработка с разтвор на амониев цитрат (подходящо рН) е възможно разтварянето само на калцита.

Минералният състав на фосфоритите от двете находища се различава — докато в Горна Глоговица преобладава седиментогенният диagenетен компонент (калцит), то в Дълбок Извор преобладават минералите с вулканогенно-хидротермален произход.

С помощта на данните от горепосочените методи е определен типът на апатита в находищата, като в находище Горна Глоговица той е представен от карбонатфлуорапатит (т.н. „франколитов тип“), а в находище Дълбок Извор той е типичен флуорапатит. Последният при нагряване претърпява структурни промени, дължащи се вероятно на критично напускане на структурно свързаните CO_3^{2-} групи, като по този начин структурата му се реорганизира и той преминава в $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Изясняването на този ефект изисква допълнителни изследвания.

Изследването на особеностите на фосфатното вещество във вулканогенните седименти показва, че микрозърнестите фосфорити се различават и по степента на кристалност на апатита. Карбонатфлуорапатитът от Горна Глоговица е със значително намалени размери на кристалитите (до 260 Å), докато флуорапатитът от Дълбок Извор се отличава с отчетлива подреденост на структурата и по-едри кристалити (до 1100 Å).

Присъствието на допълнителни анионни групи в структурата на флуорапатита е благоприятна предпоставка за последващо прилагане на методите на механохимична и термохимична активация с цел получаването на подходящи це-

леви продукти, например подобрители за почви или торови компоненти.

Благодарности. Изказваме специални благодарности на Милен Кадийски (Laboratorium für

Chemische und Mineralogische Kristallografie, University of Bern, Switzerland) за извършването на част от рентгенографските анализи. Изследванията частично са финансирани от SE Europe Geoscience Foundation.

Литература

- Блисковский, В. З. 1976. О курските и франколите. — *Литол. и пол. ископ.*, 3, 75–84.
- Горанов, А., И. Начев, Т. Тодорова, С. Трашлиев, С. Янев. 1971. Формационни особености и разпределение на седиментогенните полезни изкопаеми в България. — *Изв. Геол. и-т, БАН, сер. стратигр. и литол.*, 20, 87–109.
- Начев, И. 1988. Фосфорити. — В: *Неметални полезни изкопаеми в България. Том I – Екзогенни промишлени минерали и скали*. С. Техника, 151–194.
- Начева, Л., И. Кокев. 1966. Олигоценски фосфорити в Пловдивско. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 27, 2, 165–172
- Пиронков, С., С. Маринова. 1991. Фосфорити. — В: *Нерудни изкопаеми. Технологичен и икономически преглед*. С., Техника, 240-249.
- Shi, J., A. Klocke, M. Zhang, U. Bismayer. 2005. Thermally-induced structural modification of dental enamel apatite: Decomposition and transformation of carbonate groups. — *Eur. J. Mineral.*, 17, 769–775.
- Silverman, S. R., R. K. Fuyat, J. D. Veiser. 1952. Quantative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatites. — *Amer. Mineral.*, 37, 3-4, 211–221.
- Veiderma, M., R. Knubovets, K. Tõnsuaadu. 1996. Fluorhydroxyapatites of Northern Europe and their thermal transformations. — *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 109-110, 43–46.