

УДК 549.753.1:548.737:538.113:535.34

**ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ В ПРИРОДНЫХ АПАТИТАХ ПО ДАННЫМ ЭПР:  
ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ И ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ**

© 2010 Л.Г. Гилинская\*

*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 15 апреля 2009 г.*

Методом ЭПР в группе природных морских апатитов  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$  отождествлены органические радикалы:  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—R}$ ,  $\text{HO}\dot{\text{C}}\text{HR}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{R}$  и  $\text{—}\dot{\text{C}}_{\text{орг}}$ . Установлена взаимосвязь спектров ЭПР наблюдаемых органических радикалов с валентной формой и структурной позицией примесных ионов ванадия:  $\text{V}^{4+}$  ( $\text{VO}^{2+}$ ) в позиции  $\text{Ca}^{2+}$  II либо  $\text{V}^{5+}$  ( $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow (\text{PO}_4)^{3-}$ ). Структура органических радикалов коррелирует с типом органического вещества в исследуемом образце — сапропелевым или гумусовым, определяемым климатическими условиями образования минерала.

**Ключевые слова:** органические радикалы, комплексы ванадил-иона, спектры ЭПР, природные морские апатиты, палеоклимат.

**ВВЕДЕНИЕ**

Органическое вещество — спутник всех геологических процессов в большинстве случаев длительных по времени и многопараметрических. Включения соединений углеродистого вещества (некарбонатного углерода) различного происхождения в минералах и породах активно изучаются различными методами, но особое место занимает метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), преимущества которого и уникальность получаемой с его помощью информации достаточно полно отражены в литературе [1—4]. Спектры ЭПР многочисленных типов (форм) органических радикалов (ОР) хорошо изучены во всех аспектах в химии органических соединений в растворах и твердых состояниях [5, 6]. В минералах и их синтетических аналогах, в различных природных объектах описаны лишь единичные типы ОР с характеристичными спектрами ЭПР. Чаще всего в литературе описаны радикалы:  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  [2, 6—8],  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—COOH}$  [6, 9], единично —  $(\text{CH}_3)_2\text{—}\dot{\text{C}}$  [10] и перинафтенильный [11]. В большинстве случаев в природных объектах спектр ЭПР ОР представлен одиночной, симметричной линией разной ширины и интенсивности, обусловленной неспаренным электроном, локализованным на разорванной связи углерода в системе ароматических колец, как, например, в карбонатах [12], полевых шпатах [13], торфе, углях, битумоидах, нефти [4]. Идентификация органического вещества, которую можно выполнить на основе анализа спектров ЭПР ОР, важна для получения генетических данных об условиях образования природных объектов и последующих наложенных процессах.

Присутствие органического вещества (ОВ) в полигенном минерале — апатите предопределено самой природой. Этот минерал присутствует в живом организме (зубная эмаль, кости, патогенные образования на сердечных клапанах, в почках, желчном пузыре, искусственные имплантаты), участвует в процессах метаболизма, т.е. находится на границе живой и неживой материи. ОР логически ожидаемы в биологических разновидностях апатита, что и подтвер-

\* E-mail: lgilinskaya@uiggm.nsc.ru

ждают многочисленные исследования. Экспериментально доказано образование неорганического апатита из органического фосфора [14]. Образование морских, так называемых первичных осадочных апатитов, связывается с биогенной [15] и бактериальной [16] деятельностью.

Способность апатита взаимодействовать с органическими веществами, поглощать их была замечена еще в 1861 г., когда он был использован в качестве сорбента для очистки пепсина, а позднее в хроматографии при разделении протеинов и нуклеиновых кислот. Именно эти особенности апатита способствовали развитию широких исследований по изучению поглощения различных органических веществ минеральной составляющей зубов и костей [17—19], что важно для предотвращения кариеса и образования камней, а также механизма закрепления флотореагентов при процессах флотации [20]. В результате были установлены такие свойства апатита, как: 1) наличие сильно поляризованной поверхности, способствующей активному взаимодействию с различными реагентами. Была отмечена способность апатита формировать сильные связи с полярными или поляризуемыми молекулами; 2) основные поглощающие положения — это позиции Са и Р; первые связывают кислые группы, вторые — основные.

Вхождение в "каналы" структуры апатита органических молекул  $\text{CH}_2\text{—COO}$  [21], поглощение поверхностью органических фосфатов и полифосфонатов [22, 23] установлено методом ИК спектроскопии. Исследование зубной эмали методом электронной спектроскопии показало, что ОВ находится в ней в виде нитей внутри кристаллов эмали [24]. Радикалы  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  и  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—OH}$  зарегистрированы методом ЭПР в облученных синтетических апатитах [7, 9], а  $(\text{CH}_3)_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{R}$  — в эмали зуба человека и других биоапатитах, облученных и затем нагретых в газовой струе азота до  $T$  400 К [10].

Ранее мы сообщали об ОР в структуре природных и синтетических апатитов осадочного генезиса. Впервые в неорганической матрице методом ЭПР был зарегистрирован формильный радикал  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ , интенсивность которого коррелировала с параметром нестехиометрии состава апатита, отношением Са/Р (стехиометрическое отношение Са/Р = 1,67) [25, 26]. В образцах с Са/Р > 1,67 наблюдался  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$  радикал, а в образцах с Са/Р < 1,67 регистрировался спектр атомарного водорода  $\text{H}^0$ , свидетельствующий о наличии в структуре кислых групп  $\text{HPO}_4^{2-}$  [27, 28]. В катагенетически преобразованных апатитах морского и гипергенного генезиса методом ЭПР мы отождествили фосфорорганические радикалы с характерным расщеплением на ядре  $^{31}\text{P}$ : фосфинил —  $\text{P}(\text{OR})_2$ , фосфорил —  $\text{P}(\text{OR})_3$  и фосфоранил —  $\text{P}(\text{OR})_4$  ( $\text{R} = \text{CH}_2, \text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) [29]. То есть апатит является единственным природным минералом, в котором благодаря его структурным особенностям, составу и вариациям генезиса присутствие ОР является, как показали выполненные к настоящему времени исследования, вполне объяснимым фактом, несущим важную структурную и генетическую информацию.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования конкретной группы этого минерала, а именно первично осадочных апатитов, неизмененных, так называемых морских, согласно принятой классификации. Методом термического анализа в них определено органическое вещество в количестве 1—3,5 %, идентификация которого методом ЭПР может внести вклад в проблему поиска типоморфных признаков этой группы.

Ранее мы исследовали комплексы ванадия  $\text{VO}^{2+}$  в неизмененных морских апатитах, зернистых и желваковых, и отмечали их исчезновение в катагенетически преобразованных образцах [30]. Было предложено рассматривать комплексы  $\text{VO}^{2+}$  в качестве типоморфного признака морского генезиса апатитов. Однако не все формы зернистых апатитов были охвачены в первой работе. При расширении объема исследуемого материала возник ряд вопросов. Оказалось, что в образцах из некоторых месторождений морского генезиса комплексы  $\text{VO}^{2+}$  методом ЭПР не регистрируются, несмотря на присутствие ванадия по аналитическим данным. Было также замечено, что комплексам  $\text{VO}^{2+}$  сопутствуют ранее не отождествленные в природных апатитах спектры. Для снятия этих вопросов было предпринято настоящее исследование.

Тесная геохимическая связь углеродистого (органического) вещества со всеми природными процессами образования минерала и последующими преобразованиями возводит его в ранг важного информационного параметра не только при геолого-генетических исследованиях, но

также при палеоклиматических реконструкциях, так как изменение климата (температуры, влажности) отражается на флоре и фауне, составляющих основу органического вещества. При подборе материала был принят во внимание такой параметр как геологический возраст.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучены апатиты фосфоритов осадочного генезиса, морские первичные трех структурно-петрографических типов разного возраста: зернистые, желваковые и ракушечные. Зернистые апатиты представлены: *а*) первично-фосфатными органогенными остатками (обломки костей и зубов рыб, ската, позвонки и зубы акул, растр костистой рыбы) из месторождений Джерой, Джилга, Джингода (средний эоцен, верхний палеоцен, мел); *б*) фосфатизированными первично-известковыми остатками фауны (пелециподы, фораминиферы, гастроподы) из месторождений Шорбулак, Кериз, Караката, Ташкура, Водокачка (эоцен); *в*) апатитами из фосфоритовых месторождений Северо-Западной Африки и Америки (средний эоцен, верхний мел, миоцен).

Желваковые апатиты фосфоритов взяты из двух месторождений Восточно-Европейской платформы: Полпино (верхний мел) и Егорьевское (верхняя юра, нижний мел), ракушечные — из месторождений Прибалтики (Маарду, Кингисепп). Образцы проанализированы рентгенографическим методом и методом ИК спектроскопии, термическим анализом в них определено количество органического вещества. Аналитические данные для большинства исследуемых образцов приведены в нашей работе [31], посвященной изучению геохимии карбонатного углерода в осадочных апатитах. Образцы представлены ФОН- и ОН-разновидностями карбонатапатита, разной степени кристалличности, тонкодисперсными, поликристаллическими, так как монокристаллы в этой генетической группе в природе отсутствуют.

Спектры ЭПР изучены на радиоспектрометре Radiopan SE/X 2544 ( $\lambda = 3,2$  см,  $f_{\text{мод}} = 100$  кГц) с двойным резонатором при комнатной температуре. Проводился отжиг образцов на воздухе и облучение синхротронным излучением (СИ) из накопителя ВЭПП-3 на станции LIGA в атмосфере воздуха, доза составила 10 Мрад.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЭПР морских апатитов приведены на рис. 1. Характерный спектр, наблюдаемый во всех изученных группах, обусловлен ионом  $V^{4+}$  ( $S = 1/2$ ,  $J_v = 7/2$ ) в форме ванадила  $VO^{2+}$ . Ранее мы описали этот спектр, определили его параметры и обосновали локализацию комплексов  $VO^{2+}$  в позиции Ca II структуры апатита [30]. Наблюдался спектр  $VO^{2+}$  в морских неизменных апатитах разного геологического возраста, но в образцах, преобразованных катагенетически ( $T$  300 °С, давление 2500—3000 кг/см<sup>2</sup>), он отсутствовал. Последующие исследования подтвердили заключение, что при катагенезе ванадий выходит из структуры [32].

Анализ спектров ЭПР ванадила в более широком круге природных апатитов, представленных в настоящем исследовании, позволил выделить некоторые закономерности.

I. В группе зернистых апатитов спектр  $VO^{2+}$  регистрируется всегда и особенно интенсивен и отчетлив в апатитах фосфоритов из Африки и Америки (см. рис. 1 (1), подгруппа *в*). В других подгруппах (*а*, *б*) интенсивность спектра очень изменчива, в некоторых образцах (см. рис. 1 (2), подгруппа *а*) уменьшается даже до следовых количеств. В морских апатитах другой морфологической формы, желваковых, спектр наблюдается не всегда. Для исследования взяты образцы апатитов фосфоритов из двух месторождений Восточно-Европейской платформы: Полпино и Егорьевское. Лишь в большинстве образцов из месторождения Полпино зарегистрирован спектр  $VO^{2+}$  (см. рис. 1 (1), а во всех образцах Егорьевского месторождения он отсутствует (см. рис. 1 (3)).

II. Спектру  $VO^{2+}$  всегда сопутствуют дополнительные линии, расположенные между 4 и 5 линиями ориентации  $H \perp z$  спектра  $VO^{2+}$ , как видно на рис. 1 (1, 2). Среди них интенсивные линии, обусловленные неорганическими радикалами, и относительно более слабые, симметрично расположенные вокруг  $g_e$ . Неорганические радикалы карбонатного углерода  $CO_2^-$ ,  $CO_3^-$  и  $CO_3^{3-}$  детально изучены нами ранее в гипергенных апатитах, где органические радикалы от-

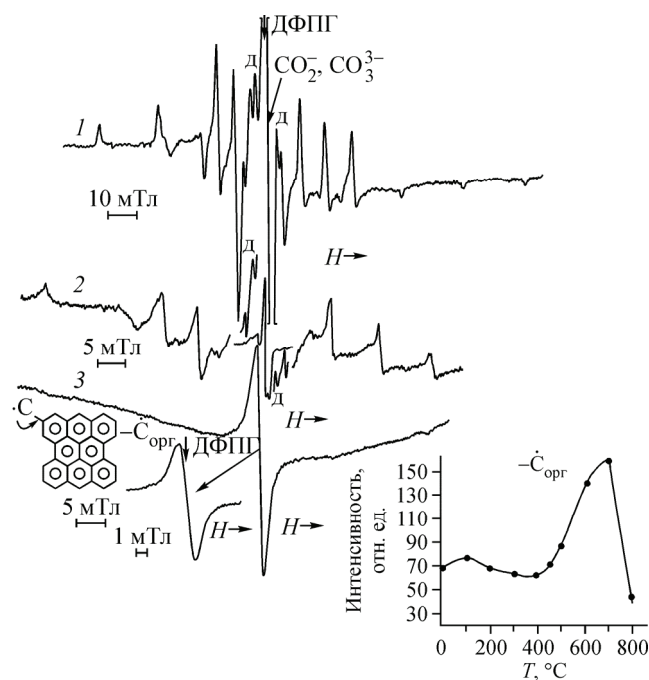


Рис. 1. Спектры ЭПР природных зернистых (1), (2) и желваковых (3) апатитов. Центральная часть спектра записана с меньшим усилением. Здесь и далее ДФПГ — положение опорного сигнала дифенилпикрилгидразида; д — дополнительные линии в спектре иона  $VO^{2+}$ , между 4 и 5 в ориентации  $H \perp z$

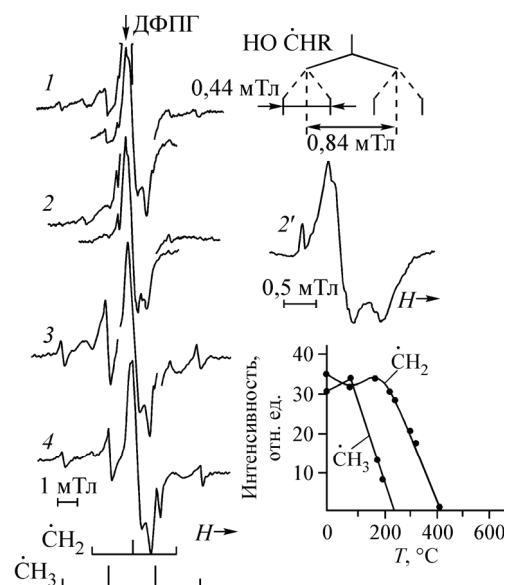


Рис. 2. Спектры органических радикалов  $\dot{C}H_3$ ,  $\dot{C}H_2-R$ ,  $HO\dot{C}HR$  в зернистых апатитах — центральная часть общих спектров, показанных на рис. 1. Спектры образцов разного геологического возраста:

1, 2, 2' — эоцен (Джилга), 3, 4 — меловой период (Джингода). Линии от неорганических радикалов карбонатного углерода на спектрах 1 и 3 записаны с меньшим усилением

сутствуют и не усложняют их идентификацию [31, 33, 34]. Они наблюдаются во всех типах природных карбонатапатитов.

Различные (по интенсивности) варианты спектров других, относительно более слабых линий, из центральной части общих спектров представлены на рис. 2. Анализ показал, что спектры обусловлены органическими радикалами  $\dot{C}H_3$  и  $\dot{C}H_2-R$ , надежно идентифицируемые параметры их приведены в таблице, они хорошо совпадают с полученными ранее для синтетических апатитов [9]. Наименее интенсивным среди них оказался спектр третьего радикала

Параметры спин-гамилтониана органических радикалов в природных апатитах

Радикал	$A$ , мТл	$g$ -фактор	Радикал	$A$ , мТл	$g$ -фактор
$\dot{C}H_2-R$	2,09	2,0022	$(CH_3)_2-\dot{C}R$	2,15	2,0024
$\dot{C}H_3$	2,24	2,0018	$*VO^{2+}$	$A_z = 19,1$ , $A_x = 7,2$ $A_y = 6,3$ $A_0 = 10,86$	$g_z = 1,930$ $g_x = 1,975$ $g_y = 1,971$ $g_0 = 1,956$
$HO\dot{C}HR$	$A_{H1} = 0,84$ $A_{H2} = 0,44$	2,0008			
$-\dot{C}_{орг}$		2,0025			

\* Данные из работы [30]. Точность определения компонентов параметра  $A \pm 0,1$  мТл,  $g$ -фактора  $\pm 0,001$  для иона  $VO^{2+}$ ; для органических радикалов —  $A \pm 0,03$  мТл,  $g$ -фактора  $\pm 0,0005$ .

(см. рис. 2 (2)), который постоянно регистрируется вместе с вышеназванными. Его заметное присутствие в исследуемых образцах сопровождается их черной окраской. Анализ затруднено переложение со спектром неорганических радикалов карбонатного углерода. На основании сравнения наблюдаемой картины спектра и величин сверхтонкого расщепления с данными, приведенными в работе [2], было предположено, что спектр обусловлен радикалом  $\text{HO}\dot{\text{C}}\text{HR}$  с расщеплением на двух неэквивалентных атомах водорода (см. рис. 2 (2 и 2')).

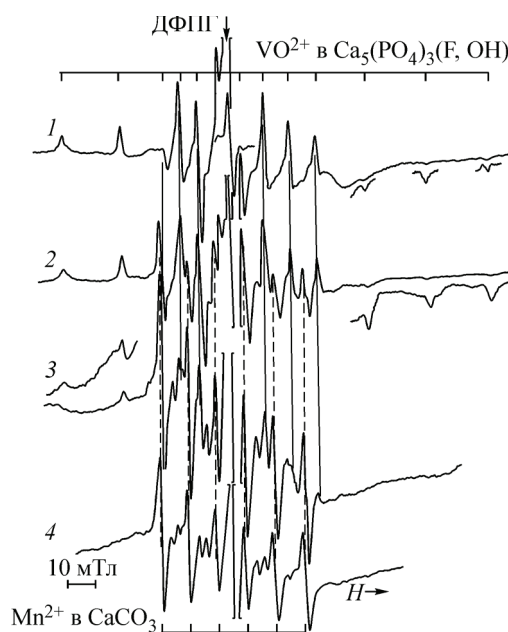
Заметим, что наиболее отчетливыми оказались спектры радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  и  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—R}$  в образцах мелового возраста (древних), в которых спектр  $\text{VO}^{2+}$  отсутствует (см. рис. 2 (3 и 4)). Анализ термического поведения радикалов, приведенный здесь же на рисунке, показал большую устойчивость радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—R}$  по сравнению с  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ . Эти три органических радикала всегда сопутствуют спектру иона ванадила вместе, коррелируют с ним по интенсивности и наблюдаются в необлученных природных образцах. Заметного влияния дополнительного облучения на интенсивность спектров органических радикалов не отмечено.

В образцах желваковых апатитов, где спектр  $\text{VO}^{2+}$  не регистрируется (из части образцов месторождения Полпино, во всех из Егорьевского), в области  $g_e$  наблюдается одиночная симметричная линия с  $\Delta H_{\text{Пол}} = 1,15$  мТл и  $\Delta H_{\text{Ег}} = 1,3$  мТл (см. рис. 1 (3)). Кинетическая кривая термического отжига центра приведена на рис. 1 (3) для образца из месторождения Егорьевское. Второй образец показал аналогичную кривую с различием только в температуре максимума интенсивности  $T_{\text{Пол}} 600^\circ$  по сравнению с  $T_{\text{Ег}} 700^\circ\text{C}$  для предыдущего образца. Центр обусловлен органическим углеродным радикалом, аналогичным тому, который наблюдается в торфе, углях, битумоидах и др. природных объектах, как указывалось выше, с неспаренным электроном на разорванной связи углерода, стабилизированным системой ароматических колец (обозначен как  $\text{—}\dot{\text{C}}_{\text{орг}}$ ). Различия в ширине линий, как и в температурах максимума интенсивности при отжиге, по-видимому, свидетельствуют о небольшом отличии в составе органического вещества.

В подгруппе б зернистых апатитов — фосфатизированных остатков фауны в большинстве образцов наблюдаются одновременно спектры  $\text{VO}^{2+}$  в структуре апатита и  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{CaCO}_3$ , т.е. проявляются остатки первично-известковых раковин моллюсков (рис. 3). Соотношение между ними в образцах, взятых из разных точек одного месторождения, изменяется: от чистого спектра  $\text{VO}^{2+}$  (см. рис. 3 (1)) до чистого спектра  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{CaCO}_3$  (см. рис. 3 (4)) через промежуточные варианты (см. рис. 3 (2, 3)); при этом им также сопутствуют разные органические радикалы — группа  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—R}$  и  $\text{HO}\dot{\text{C}}\text{HR}$  и  $\text{—}\dot{\text{C}}_{\text{орг}}$  соответственно.

Первоначально было предположено, что по спектрам ЭПР регистрируется сам процесс замещения кальцита апатитом, и можно получить их количественное соотношение путем компьютерного моделирования. Однако по рентгенографическим данным оказалось, что все образцы представлены апатитом с очень малой долей кальцита в некоторых из них. На рис. 4 приведены рентгенограммы (1), (2) образцов с чистыми спектрами  $\text{VO}^{2+}$  (3 (1)) и  $\text{Mn}^{2+}$

Рис. 3. Спектры ЭПР комплексов  $\text{VO}^{2+}$  в  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{CaCO}_3$ , наблюдаемые в подгруппе б (фосфатизированные беспозвоночные) зернистых апатитов с различным соотношением интенсивностей: 1 — чистый спектр  $\text{VO}^{2+}$ , 2 —  $\text{VO}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ , 3 —  $\text{VO}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$ , 4 — чистый спектр  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{CaCO}_3$ . Спектры  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  отмечены сплошными и штриховыми линиями соответственно





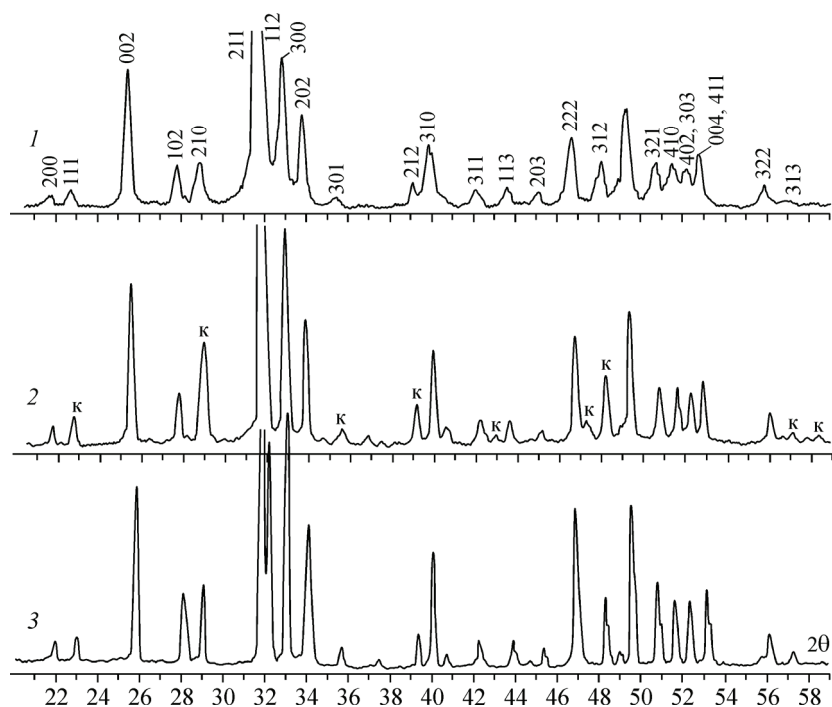


Рис. 4. Рентгенограммы зернистых (1), (2), подгруппа б) и желваковых (3) апатитов

(3 (4)) соответственно. Пики кальцита на рентгенограммах (к) составляют очень небольшую добавку к пикам апатита. Общий вид рентгенограмм свидетельствует о плохой окристаллизованности рассматриваемой подгруппы по сравнению с апатитами фосфоритов (см. рис. 4 (3), подгруппа в).

Отсутствие спектра ЭПР ванадила в некоторых образцах, изменение его интенсивности в пределах одного месторождения, а также проявление органических радикалов разного типа, по-видимому, имеют ту же причину, что и в группе желваковых апатитов. Причина заключается в том, что в образцах присутствует органическое вещество разного типа: сапропелевое (алифатическое) и гумусовое (ароматическое), соответствующее различным условиям образования апатита.

Корреляция спектров  $\text{VO}^{2+}$  и ОР позволяет считать, что  $\text{V}^{4+}$  ( $\text{VO}^{2+}$ ) входит в структуру апатита в виде органических комплексов. Известно, что ванадил-ион проявляет исключительное сродство к органическому веществу, образуя формулу  $\text{V}_{\text{орг}}$ , например, ванадиевый петропорфирин или комплексы с фенольными группами в дериватах лигнина [35]. В зависимости от окислительно-восстановительной среды образования минерала, величины pH ванадий находится в разной валентной форме —  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ . Ион ванадила  $\text{VO}^{2+}$  ( $\text{V}^{4+}$ ), как показывают литературные и наши экспериментальные данные, по-видимому, образует комплексы с алифатической органикой, судя по типам наблюдаемых радикалов в группе зернистых апатитов. Комплексы очень устойчивые. Анализ кинетических кривых термического отжига спектра ванадия показал, что его интенсивность сохраняется практически неизменной до  $T$  400 °С. Спектр исчезает в интервале  $T$  450—600 °С в зависимости от состава образца. В группе желваковых апатитов преобладает гумусовая (ароматическая) органика, и ванадий, по-видимому, находится в состоянии  $\text{V}^{5+}$ , замещая фосфор:  $(\text{VO}_4)^{3-} \rightarrow (\text{PO}_4)^{3-}$ . В спектрах ЭПР таких образцов проявляется только радикал —  $\dot{\text{C}}_{\text{орг}}$ .

О различии состава органического вещества в двух разных морфологических типах морских апатитов свидетельствуют и данные термического исследования. Выгорание органического вещества в зернистых апатитах идет в интервале  $T$  320—360 °С, а в желваковых при  $T$  440—

480 °С, как мы установили ранее [31]. К тому же исследованиями показано, что в желваковых апатитах Егорьевского месторождения, содержание ванадия в которых даже выше (75—142 г/т), чем в образцах из месторождения Полпино (18—44 г/т) [32], а спектр ЭПР  $\text{VO}^{2+}$  при этом не наблюдается, присутствуют гуминовые кислоты (0,54 %), битумы (0,16 %) и остаточный уголь (0,75 %) в количестве, превышающем такие данные для других генетически однотипных месторождений [36].

Таким образом, отсутствие ЭПР спектра  $\text{VO}^{2+}$  в исследуемых образцах при наличии ванадия в них по аналитическим данным свидетельствует о присутствии его в состоянии  $\text{V}^{5+}$ , что обусловлено изменением pH среды образования и других параметров под влиянием климата в процессе эволюции Земли, сопровождающейся сменой органического вещества (флоры и фауны).

Анализ литературных данных по геолого-геохимической обстановке образования изученных образцов показал, что месторождения зернистых апатитов характерны для территорий с аридным климатом ( $T$  20—22 °С, осадки 500—700 мм/год, тропический, переменновлажный климат), когда преобладает сапропелевая органика. Это богатые по содержанию фосфора ( $\text{P}_2\text{O}_5 > 35\%$ ) апатиты. Месторождения желваковых апатитов относятся к областям с гумидным климатом, где преобладает гумусовая органика ( $T$  12—14 °С, равномерно-влажный, относительно прохладный климат); содержание фосфора в них существенно меньше ( $\text{P}_2\text{O}_5 = 20—25\%$ ). Разница между аридными и гумидными областями при концентрации фосфора заключается в интенсификации процесса фосфоритонакопления [37]. По-видимому, в первую очередь изменяется его скорость. Литологический тип апатитов, размеры зерен (0,1—0,2 до 3 мм) и желваков (0,5 до 5 см) [38], как и тип ОВ, строго и закономерно соответствуют климатическим условиям образования.

Заметим, что помимо вышеописанных парамагнитных центров в изученных образцах регистрируется спектр структурного иона-примеси  $\text{Fe}^{3+}$  ( $g = 4,27$ ), который в зернистых апатитах существенно интенсивнее, чем в желваковых. Анализ роли железа в аутигенном минералообразовании показал, что в окислительных условиях (аридный климат) преобладает трехвалентное железо, а в восстановительных (гумидный климат) ведущая роль принадлежит двухвалентному иону [37]. Спектры самых распространенных в природных апатитах центров  $\text{F}^-\text{O}^-\text{F}^-$  и  $\text{OH}^-\text{O}^-$ , обусловленных входением на ось  $b_3$  структуры кислорода в форме  $\text{O}^-$  ( $S = 1/2$ ), очень слабы и чаще отсутствуют как в желваковых, так и в зернистых образцах, в то время как в морских ракушечных апатитах они уже интенсивны.

Интересная особенность описываемых спектров, связанная с геологическим возрастом исследуемых апатитов, была замечена при изучении подгруппы (а) зернистых, представленных первично-фосфатными органогенными остатками (зубы акул, кости, часть раstra костистой рыбы, позвонки). В образцах более молодых (эоцен, верхний палеоцен) регистрируются характерные для группы зернистых спектры  $\text{VO}^{2+}$  с сопутствующими органическими радикалами  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—R}$  и  $\text{HO}\dot{\text{C}}\text{HR}$  (см. рис. 1 (2)). В апатитах более древнего (мелового) возраста (зубы древних акул) спектр  $\text{VO}^{2+}$  не наблюдается, но при этом спектры радикалов присутствуют и имеют более узкие и более интенсивные линии, обеспечивающие надежную интерпретацию (см. рис. 2 (3) и 2 (4)). Такая ситуация, по-видимому, логично объясняется более древним возрастом меловых апатитов, допускающим их преобразование (разрушение комплексов ванадила) в результате наложенных природных процессов. Сравнение типов и интенсивностей наблюдаемых центров ЭПР в изученных группах морских апатитов, отличающихся геологическим возрастом, позволяет предположить, что эра кайнозой (эоцен, палеоцен) по параметрам образования, в том числе и климатическим, была более благоприятна для процессов фосфоритообразования по сравнению с мезозоем (мел, юра).

Не менее примечательным фактом оказалась регистрация в некоторых древних (меловых) апатитах (зубы акул) характеристичного спектра радикала  $(\text{CH}_3)_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{R}$ , состоящего из семи линий (рис. 5). Спектр надежно идентифицируется, хотя его линии широкие, что может быть обусловлено низкой степенью кристалличности исследуемого образца.

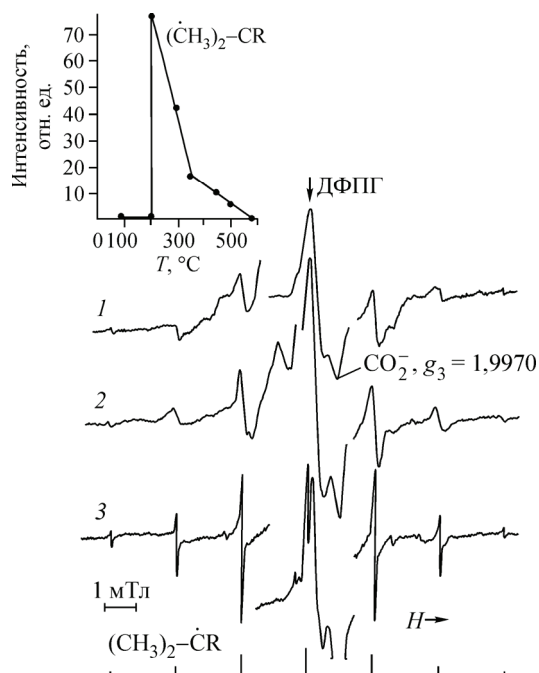


Рис. 5. Спектры ЭПР радикала  $(\text{CH}_3)_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{R}$  в природном и биологических апатитах:

1 — зуб древней акулы (меловой период), 2 — кардиолит, патогенное образование на сердечном клапане человека, 3 — эмаль зуба взрослого человека. Центральная часть спектра записана с меньшим усилением. Обозначен реперный пик ( $g_3 = 1,9970$ ) неорганического радикала  $\text{CO}_2^-$  карбонатного углерода. В левом верхнем углу рисунка приведена температурная зависимость интенсивности спектра радикала в кардиолите

Такой спектр впервые был получен в эмали зуба человека и в других биоапатах (дентин, скорлупа яиц птиц, кость быка), предварительно облученных и записанных в токе азота при  $T 400 \text{ K}$  [10]. Теоретическое соотношение интенсивностей линий спектра этого радикала составляет набор чисел: 1:6:15:20:15:6:1.

В рамках нашего исследования мы изучили два биоапата: эмаль зуба взрослого человека и кардиолит-патогенное образование на сердечных клапанах человека, ранее изученное нами детально

[39—41]. Спектры этих образцов, предварительно облученных, а затем прогретых на воздухе, представлены на рис. 5. При  $T 100^\circ\text{C}$  сначала появляются слабые спектры радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  и  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—R}$ , а при  $T 200^\circ\text{C}$  — радикал  $(\text{CH}_3)_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{R}$ . В эмали зуба (см. рис. 5 (3)) линии узкие и соотношение их интенсивностей соответствует теоретическому набору. В кардиолите (см. рис. 5 (2)) спектр похож на спектр изученного природного образца. Наблюдаемое различие спектров эмали и кардиолита обусловлено различием в степени кристалличности, как показало рентгенографическое исследование, что подтверждает высказанное предположение, объясняющее вид спектра природного образца. Анализ термического поведения этого радикала, показанный на этом же рисунке, свидетельствует о его устойчивости до  $T 550^\circ\text{C}$ .

Наблюдение спектра радикала  $(\text{CH}_3)_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{R}$  в природном образце, не подвергнутого никаким экспериментам в лабораторных условиях, однозначно свидетельствует о присутствии в его истории радиационного и температурного воздействия.

Таким образом, наше исследование показало, что в сложном природном образовании — апатите — стабилизируется большой набор органических радикалов, различающихся природой, возникающих под действием облучения или при температурном воздействии, имеющих разные диапазоны температурной устойчивости. Установлена взаимосвязь радикалов с другими парамагнитными центрами. Поскольку большинство изученных к настоящему времени органических радикалов являются производными органических кислот, можно полагать, что идентифицированные в настоящей работе типы отражают геолого-геохимические условия образования апатита, надежно свидетельствуют о конкретных существенных различиях.

Присутствие ванадия в апатите морского генезиса является типоморфным признаком. Морская вода служит источником ванадия и органического вещества, на состав которого влияют климатические условия. Форма вхождения ванадия в структуру апатита в виде  $\text{V}^{4+}$  или  $\text{V}^{5+}$  в разные структурные позиции  $\text{—Ca}^{2+}\text{II}$  и  $(\text{PO}_4)^{3-}$  — оказалась связанной с типом органического вещества, о чем свидетельствует изученная в настоящей работе взаимосвязь спектра иона ванадила  $\text{VO}^{2+}$  с алифатическими органическими радикалами. Отсутствие спектра иона ванадила при наличии ванадия по аналитическим данным коррелирует с органическим радикалом другой природы, а именно с  $\text{—}\dot{\text{C}}_{\text{орг}}$ .

Регистрация органических радикалов разной структуры, связь с типом органического вещества, чувствительность к наложенным природным процессам, а именно: изменение их кон-



центрации (интенсивности спектров ЭПР) с геологическим возрастом, климатом — позволили объяснить и снять существующие до настоящего исследования вопросы в обосновании типоморфизма комплексов  $VO^{2+}$ . Однако конкретная модель органического комплекса иона ванадила в апатите пока не установлена. Необходимы дальнейшие исследования, связанные с экстракцией и анализом органического вещества из природных апатитов, количество которого в них мало. Путь сравнительного анализа параметров спектра ЭПР органических комплексов иона  $VO^{2+}$  в различных твердых телах пока не приемлем, так как к настоящему времени имеются данные только по изучению их в растворах [42]. Нам представляется, что полученные в настоящей работе результаты по типам органических радикалов, зарегистрированных в природных апатитах, могут послужить направляющей для исследований в этом направлении.

Мы полагаем, что представляет интерес не только анализ структуры ОР в апатите, но и их взаимосвязь с другими присутствующими парамагнитными центрами — ионами-примесями и неорганическими радикалами. В настоящей работе показано, что имеет место своего рода парадефектность (по аналогии с парагенезисом минералов), ассоциация наблюдаемых в минерале центров, характеризующая генетические параметры и объясняющая особенности наблюдаемых ЭПР спектров. Установлена четкая взаимосвязь спектров  $VO^{2+}$  и органических радикалов  $\dot{C}H_3$ ,  $\dot{C}H_2-R$  и  $HO\dot{C}HR$ , а также спектра ионов  $Fe^{3+}$  и отсутствие при этом практически постоянно присутствующих в природных апатитах комплексов парамагнитного кислорода  $O^-$ . Анализ именно ассоциаций парамагнитных центров в минералах приводит к результативному приложению метода в геологических исследованиях.

Идентифицированные в настоящей работе новые органические радикалы в природных апатитах, установленные взаимоотношения парамагнитных центров, несомненно, получают практическое применение в геолого-геохимических исследованиях, а также послужат основой для решения теоретических вопросов в химии координационных соединений и радиоспектроскопии. Применение полученных результатов к анализу конкретного материала с детальными геологическими данными составит предмет специальной публикации.

### ВЫВОДЫ

1. Отождествлены новые органические радикалы в необлученных природных осадочных апатитах морского генезиса с характерными спектрами ЭПР:  $\dot{C}H_3$ ,  $\dot{C}H_2-R$ ,  $HO\dot{C}HR$ ,  $(CH_3)_2-\dot{C}R$  и  $\dot{C}_{орг}$ .

2. Спектры иона ванадила  $VO^{2+}$  и радикалов  $\dot{C}H_3$ ,  $\dot{C}H_2-R$ ,  $HO\dot{C}HR$  всегда проявляются вместе, что свидетельствует о вхождении ванадия в структуру в позиции  $Ca^{2+}II$  в виде устойчивых органических комплексов, которые можно назвать типоморфными для морских апатитов, образованных в условиях аридного климата.

3. Анализ природы радикала  $(CH_3)_2-\dot{C}R$ , изученной в лабораторных условиях, позволил утверждать, что его присутствие в древних (меловых) апатитах свидетельствует о наличии в их геологической истории радиационного и температурного воздействия.

4. Установлена связь структуры органических радикалов, алифатических и ароматических, с типом органического вещества в образце — сапропелевым либо гумусовым, соответствующим разным климатическим условиям образования минерала.

5. Соотношение спектров  $VO^{2+}$  в ассоциации с органическими радикалами в  $Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$  и  $Mn^{2+}$  в  $CaCO_3$  в фосфатизированных первично-известковых остатках фауны (фораминиферы, пелециподы и др.) может быть использовано как индикатор изменения климатических условий среды минералообразования.

Считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность д.г.-м.н. Ю.Н. Занину, д.г.-м.н. Р.Г. Кнубовец за предоставленные для исследования образцы, к.ф.-м.н. Т.Н. Григорьевой за рентгенографический анализ образцов, к.х.н. Л.И. Разворотневой за полезные консультации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 08-05-64680.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. – М.: ИЛ, 1961.
2. Верту Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975.
3. Матяш И.В., Брик А.Б., Заяц А.П., Мазыкин В.В. Радиоспектроскопия кварца. – Киев: Наукова думка, 1987.
4. Алексеев Б.Ф., Белоногов А.М., Богачев Ю.В. и др. Магнитный резонанс при изучении природных образований. – Л.: Недра, 1987.
5. Пщежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. – М.: Химия, 1972.
6. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. – М.: Химия, 1973.
7. Vasquet G., Quang Truong V.O. // J. Sol. St. Chem. – 1981. – **39**. – P. 148.
8. Матяш И.В., Брик А.Б., Галий С.А. и др. // Геохимия. – 1983. – № 6. – С. 916.
9. Ishii H., Ikeya M. // Appl. Radiat. Isotop. – 1993. – **44**. – P. 95.
10. Roufosse A., Richelle L.J., Gilliam O.R. // Archs oral Biol. – 1976. – **21**. – P. 227.
11. Chandra H., Symons M.C.R., Griffiths D.R.G. // Nature. – 1988. – **332**. – P. 526.
12. Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А. и др. // Георесурсы. – 2006. – **2** (19). – С. 40.
13. Матяш И.В., Литовченко А.С., Багмут Н.Н. и др. Радиоспектроскопия полевых шпатов. – Киев: Наукова думка, 1981.
14. Lucas J., Prevot L. // C.R. Acad. Sci. (Paris). – 1981. – Ser. II. – **292**. – P. 1203.
15. Шабанина Н.В. // Литол. и полезн. ископ. – 1988. – № 3. – С. 82.
16. Занин Ю.Н. // Литосфера. – 2005. – № 2. – С. 159.
17. Beele R.A., Posner A.S. // Coll. Intern. C. N. R. S. – 1975. – N 230. – P. 275.
18. Bernardi G. // Ibid. – P. 463.
19. Rawls H.R., Bartels T., Arends J. // J. Coll. Interf. Sci. – 1982. – **87**, N 2. – P. 339.
20. Кнубовец Р.Г., Масленников Б.М. // Докл. АН СССР. – 1965 – **164**, № 2. – С. 387.
21. Rey C., Trombe J.C., Montel G. // C.R. Acad. Sci. Paris. – 1976. – **283C**. – P. 465.
22. Rawls H.R., Calasso J. Adsorption on and Surface Chemistry of Hydroxyapatite. – N. Y.: Plenum Press, 1984. – P. 115.
23. Misra D.N. // Ibid. – P. 105.
24. Millard A., Pautard F.G. Vinter Kongress fur Elektronenmikroskope. – Berlin: Springer Verlag, 1960. – Band I. – P. 357.
25. Гилинская Л.Г., Чайкина М.В. // Журн. структур. химии. – 1979. – **20**, № 6. – С. 1120.
26. Гилинская Л.Г., Чайкина М.В., Занин Ю.Н. Исследование фосфатов кальция физическими методами. – Новосибирск: Наука, 1979. – С. 94.
27. Гилинская Л.Г., Чайкина М.В., Щербакова М.Я. // Координац. химия. – 1976. – **2**, вып. 4. – С. 517.
28. Гилинская Л.Г., Чайкина М.В. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1977. – **13**, № 3. – С. 577.
29. Гилинская Л.Г., Занин Ю.Н., Кнубовец Р.Г. и др. // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 6. – С. 109.
30. Гилинская Л.Г., Занин Ю.Н. // Докл. АН СССР. – 1983. – **273**, № 6. – С. 1463.
31. Гилинская Л.Г., Григорьева Т.Н., Занин Ю.Н. и др. // Геохимия. – 2001. – № 3. – С. 279.
32. Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Писарева Г.М. // Докл. АН. – 2000. – **374**, № 2. – С. 228.
33. Гилинская Л.Г., Занин Ю.Н. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 5. – С. 821.
34. Гилинская Л.Г. // Неорган. материалы. – 2005. – **41**, № 5. – С. 585.
35. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ванадий в углях. – Сыктывкар: Коми научный центр УРО РАН, 2004.
36. Блисковский З.В. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. – М.: Недра, 1983.
37. Славин В.И., Ясаманов Н.А. Методы палеогеографических исследований. – М.: Недра, 1982.
38. Миртов Ю.В., Занин Ю.Н., Красильникова Н.А. и др. Ультрамикроструктуры фосфоритов. – М.: Наука, 1987.
39. Гилинская Л.Г., Григорьева Т.Н., Окунева Г.Н., Власов Ю.А. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 4. – С. 678.
40. Гилинская Л.Г., Окунева Г.Н., Власов Ю.А. // Там же. – № 5. – С. 882.
41. Гилинская Л.Г., Рудина Н.А., Окунева Г.Н., Власов Ю.А. // Там же. – № 6. – С. 1141.
42. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. – М.: Наука, 1979.