

文章编号: 1000-6524(2003)04-0413-03

磷灰石结构替换的研究进展

刘羽^{1,2}, 彭明生²

(1. 武汉化工学院 材料工程系, 湖北 武汉 430073; 2. 中山大学, 广东 广州 510275)

摘要: 综述了作为重要环境矿物材料的磷灰石在钙位、四面体位和结构通道位置上类质同象替换的研究进展, 讨论了替换离子的结构占位、替换形式和机理, 并就替换对这种矿物在环境治理领域应用的影响进行了简要评述。

关键词: 磷灰石; 替换; 晶体化学; 结构

中图分类号: P578.92⁺ 2

文献标识码: A

Advances in the researches on structural substitution of apatite

LIU Yu^{1,2} and PENG Ming-sheng²

(1. Department of Material Engineering, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China;

2. Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In this paper, the researches on the substitutions of Ca polyhedral, P tetrahedral and channel positions in apatite structure are reviewed, the structural sites, substitution forms and mechanism of isomorphous ions are discussed, and the influence of the substitution of this mineral upon the environmental mineralogy is briefly described.

Key words: apatite; substitutions; crystal chemistry; structure

磷灰石是指一族以钙磷酸盐为代表的矿物, 主要包括氟磷灰石、羟磷灰石、氯磷灰石。磷灰石在地壳中分布极广, 是指示岩石成因、岩浆分异演化和成岩成矿条件的重要指示矿物之一, 因而受到地球科学家的重视(Hogarth *et al.*, 1989; Liu *et al.*, 1993, 1998)。对以羟磷灰石为代表的生物矿物的深入研究, 不但有助于了解生物发育、老化等机理, 而且是生物材料应用开发研究的理论基础(Narasaraju *et al.*, 1996)。磷灰石不仅作为磷元素的载体而成为重要的矿物资源, 而且也作为信息与功能的载体而成为重要的功能材料。对其晶体化学特征的深入研究, 在诸多学科领域有着重要意义和应用价值。本文以笔者近年来的研究成果为基础, 对磷灰石晶体化学特征方面的研究动态进行简要介绍。

1 磷灰石结构与成分基本特征

磷灰石的晶体化学通式为 $A_{10}[PO_4]_6Z_2$, 式中 A 是以 Ca^{2+} 为代表的 2 价阳离子, 如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Sr^{2+} 、

Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} , 稀土元素离子、碱金属离子 Na^+ 、 K^+ 以及 Ag^+ 也可进入 A 位, 形成耦合类质同象替换。结构中 A 离子可占据两种配位位置: 配位数为 9 的 Ca1 与配位数为 7 的 Ca2 位置。 $[PO_4]^{3-}$ 可被 $[SiO_4]^{4-}$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[AsO_4]^{3-}$ 、 $[VO_4]^{3-}$ 、 $[CrO_4]^{2-}$ 等络阴离子团取代, 其中以结构碳酸根离子最为常见。Z 主要由 F^- 、 OH^- 、 Cl^- 组成, 并可据此划分出氟磷灰石、羟磷灰石、氯磷灰石端员矿物(Deer *et al.*, 1996)。

氟磷灰石的结构属六方晶系, 空间群为 $C_{6h}^2 - P6_3/m$, 晶胞参数 a 、 c 分别为 0.939 27、0.688 28 nm。结构中磷氧四面体的平均 P—O 间距为 0.153 3 nm, 而 Ca1 与分成 3 组的 9 个氧相连, 位置对称性为 C_3 点群, 平均 Ca1—O 间距为 0.255 3 nm; Ca2 分别与 6 个氧和 1 个 Z 位离子相连, 位置对称性为 C_s 点群, 平均 Ca2—O 离子间距为 0.245 9 nm, Ca2—F 间距约 0.222 9 nm, 由 Ca2 位置呈等边三角形相间排列, 构成平行晶体 c 轴分布的结构通道(Hughes *et al.*, 1989, 1990)。

收稿日期: 2003-06-25; 修订日期: 2003-09-15

作者简介: 刘羽(1956-), 男, 博士, 教授, 研究方向为矿物晶体化学与环境矿物学, 电话: 027-87195640, E-mail: liuyu@mail.whict.edu.cn。

2 类质同像替换

正如前述,磷灰石的结构中能出现极其广泛的类质同像替换,分别出现在Ca位、四面体位和通道位置上。

2.1 Ca位替换

在Ca位上存在两种不同的阳离子位置:相对较大的Ca1与较小的Ca2,使得各种不同类型、不同半径的金属离子可以进入结构。除了2价的 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ba^{2+} 等外,还经常出现 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Y^{3+} 等3价稀土元素离子和 Na^+ 等1价离子。

(1) Sr^{2+} : 由于 Sr^{2+} 与 Ca^{2+} 之间具地球化学相似性,锶是磷灰石中最常见的Ca位替换元素之一,尤以产于碱性-过碱性岩和碳酸岩中的磷灰石最为富锶。随着岩浆的分异演化,晚期形成的磷灰石更为富锶。结构测定结果表明, Sr^{2+} 在结构中强烈选择相对较小的Ca2位置,即表现出完全有序的占位行为,这一行为的发现对由锶引起的扩散径迹研究很有意义(Hughes *et al.*, 1991)。

(2) Mn^{2+} : Mn^{2+} 是磷灰石中常见的Ca位替换离子。 Mn^{2+} 的外层电子构型为 $3d^5$,其高自旋态与低自旋态均可出现。但在天然矿物中的主要配位体,如 O^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 F^- 等产生的晶体场均较弱,因此 Mn^{2+} 主要表现为 $t_{2g}^3 e_g^2$ 的高自旋态,其晶体场稳定能(CFSE)为0,这样,影响其在磷灰石结构中替换占位行为的主要因素是离子半径与位置对称性。根据实验研究发现, Mn^{2+} 完全有序地占据Ca1位置。 Mn 的有序性可用键价参数(Bond Valence Parameters)方法来预测:在两个Ca位置上, Mn^{2+} 均是键未饱和的,但Ca2位置上的键不饱和度相对较小,因此更不易被 Mn^{2+} 占据(suitch *et al.*, 1985; Hughes *et al.*, 1991)。

(3) Fe^{2+} : 天然磷灰石中虽然含 Fe^{2+} 较为普遍,但含量很低。键价理论的计算表明, Fe^{2+} 在Ca1位上的键价和比其在Ca2位置上的大,说明 Fe^{2+} 比 Mn^{2+} 更为磷灰石结构所排斥,而且它与 Mn^{2+} 结构行为相似,即:它应该优先占据Ca1位置。但是,结构测定的结果表明 Fe^{2+} 优先选择占据Ca2位置。这可以用晶体场理论来解释: Fe^{2+} 的外层电子构型为 $3d^6$,其CFSE不为零,因此它可以克服由键价参数引起的择位而对Ca2位置进行有序占位,即 Fe^{2+} 在配位数较小、对称性较低、畸变较明显的Ca2位置上可获得更大的CFSE,从而对其优先占据(Hughes *et al.*, 1993)。 Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 对Ca1、Ca2完全不同的有序占位行为,使磷灰石成为一种有效的“地球化学筛”,它能将 Mn^{2+} 捕获在晶格中并强烈限制了 Fe^{2+} 进入晶格,使密切共生难以分离的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 在有磷灰石参与的地质过程中分离开来。

(4) REE^{3+} : 大部分天然磷灰石富集轻稀土元素(LREE),尤其是与碱性岩、碳酸岩有关的磷灰石,La/Yb值一般为150~200:1。有关REE在磷灰石结构中的占位和谱学行为的研究一直比较活跃(Quenzerfi *et al.*, 2001)。根据结构测定的结果,LREE主要占据较小Ca2位置,而且随着原子

系数的加大,不同REE的Ca2/Ca1位置上的占位比也逐渐减小(Fleet *et al.*, 1995)。目前还不清楚影响磷灰石中REE超结构行为的主要因素,一般认为,晶体场效应是判断稀土元素有序占位的依据之一,但是由于磷灰石Ca晶位上电子分裂能较小(八面体场的 Δ_o 仅为1 kJ/mol左右),因此,CFSE的影响往往可以忽略。另一种影响因素是键价参数,以键强和键距为依据计算出来的键价参数结果表明:氟磷灰石的Ca2位置上键价不足,而Ca1位置上则过剩,因此 REE^{3+} 更倾向于占据Ca2位置,以补偿键价的不足。对合成样品的谱学测定证实了晶体结构研究的上述结论。

(5) 其他离子的替换:其他2价阳离子如 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 由于受其地壳丰度和地球化学特点的影响,一般在磷灰石中含量较小。但这些离子生物毒性大,进入体内后极易取代磷灰石中的Ca并不断滞留、富集,形成累积效应。因此它们对磷灰石Ca的替换引起人们普遍重视。用扩展X射线吸收边精细结构谱(EXAFS)方法研究表明,在沉积型磷灰石中以低浓度形式存在时, Cd^{2+} 既可以占据Ca1,也可以占据Ca2位置,但对Ca2的占位率较大;而在高浓度时则几乎完全有序占据Ca2位置。X射线单晶结构精化结果表明, Pb^{2+} 也同样有序地占据Ca2位置。

2.2 四面体替换

磷灰石结构中四面体位置替换有关的络阴离子团主要是 CO_3^{2-} 、 SiO_4^{4-} 、 SO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} 等,其中 CO_3^{2-} 最为常见,具有特殊的晶体化学意义,将另作论述。

(1) SiO_4^{4-} : 大多数岩浆型磷灰石中均含有不等的结构硅酸根,其 SiO_2 含量可以从0.1%到大于5%。由于价态的差异, SiO_4^{4-} 对 PO_4^{3-} 的替换往往是耦合的。磷灰石结构中Si—O键长平均为0.161 nm,因此,Si的进入使结构四面体体积增大,畸变增加,晶胞参数增大(Comodi *et al.*, 1999)。

(2) SO_4^{2-} : 硫在磷灰石中分布不很普遍,含量也较低。但 SO_4^{2-} 的替换却具有重要的地球化学意义。在碱性-超碱性岩型磷灰石中,硫含量较高,是该成因类型磷灰石的重要标型特征之一。 SO_4^{2-} 对 PO_4^{3-} 的替换产生的电荷不平衡主要由 SiO_4^{4-} 来补偿, Si^{4+} 、 P^{5+} 、 S^{6+} 三者在磷灰石结构中可以形成连续的类质同像系列。尽管 SiO_4^{4-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 均为四面体状,但它们的电价不同,使得富Si、S磷灰石的结构出现较大畸变。

可以定义四面体替换参数[$\text{TSI} = 100(\text{Si} + \text{S} + \text{C}) / \text{P}$]来描述磷灰石结构四面体的替换程度(Stoppa *et al.*, 1995)。研究发现:随着TSI的增大,结构中Si、S、C原子数的增多,畸变明显增加,即成分特点TSI与结构特点TAV或QE呈现良好的相关性(Comodi *et al.*, 2000)。

2.3 通道离子

主要的通道离子包括 F^- 、 Cl^- 、 OH^- 。上述离子在岩浆分异演化过程中多以挥发组分的形式进入岩浆型磷灰石结构通道中,而它们的相对含量可作为岩浆-晶体体系物理化学平衡与岩浆结晶温度-压力条件的指示,因而具有重要的地球化

学意义。早在20世纪30年代初,就测定出氟磷灰石的晶体结构,发现 F^- 位于通道对称面(m)上,但对 Cl^- 、 OH^- 位置及相应晶体空间群却尚未形成一致认识。1989年以来,Hughes等人通过对磷灰石族矿物系统的结构测定提出:在端员羟、氯磷灰石中,羟、氯离子随机位于m面上方或下方,且在一个通道中全部位于m面的下方而在相邻通道中全部位于m面上方,这样形成了有序的超结构。通道离子之间的替换是影响晶胞参数的重要因素。由于天然磷灰石以 $F-OH$ 为主要通道离子,因此,它们的相对含量与晶胞参数 a 、 c 有明显的相关关系。

3 结构替换的环境矿物学意义

近年来的研究表明,磷灰石是一种极具应用前景的新型环境矿物材料,对去除工业废水中的重金属离子具有优质、高效、价廉、不易产生二次污染的优点,在处理含铅、镉、汞等剧毒重金属离子时效果尤其显著(刘羽等,2001a,2001b;罗惠华等,2001)。目前正在研究利用磷灰石特殊的晶体化学特点,把衰变产物稳定地固化在磷灰石晶格中,形成所谓合成岩,用以处理或处置放射性核废料和固体电池废弃物。同时,其广泛的替换特征使它在处理各类含毒性金属离子废水时具有广谱性与开放性,即其结构中可以容纳各种不同类型与不同半径、不同电价的金属离子。同样,由于各种毒性离子在生物羟基磷灰石中极易替换,并通过生物链不断富集,也使重金属成为对人类危害最大的污染物之一。显然,磷灰石中结构替换的研究对于重金属离子中毒的防治及对与重金属摄入量过高的有关疾病的机理研究和治疗有着重要的参考价值 and 指导意义。另外,由于通道离子的替换,可以采用羟基磷灰石去除饮用水中的 F^- ,以达到防止与氟摄入过量有关疾病的目的。实验表明,这种矿物将成为很有应用前景的除 F^- 材料。

Reference

Comodi P and Liu Y. 2000. CO_3 substitution in apatite: further insight from new crystal_chemical data of Kasekere (Uganda) apatite[J]. *Eur. J. Mineral.*, 12(5): 965~ 974.

Comodi P, Liu Y, Stoppa F, *et al.* 1999. A multi_method analysis of Si_2 , S_2 , and REE-rich apatite from a new find of kasilite-bearing leucite (Abruzzi, Italy)[J]. *Min. Mag.*, 63(5): 661~ 672.

Deer W A, Howie R A and Zussman J. 1996. *The Rock-Forming Minerals. Vol 5: Non-silicates, Apatite* (2nd Ed) [M]. New York: Londman, 297~ 334.

Fleet M E and Pan Y. 1995. Crystal chemistry of rare earth elements in fluorapatite and some calc_silicates[J]. *Eur. J. Mine.*, 7: 591~ 605.

Hogarth D D. 1989. Pyrochlore, Apatite and Amphibole: distinctive minerals in carbonatite[A]. *Bell R. Carbonates_Genesis and Evolution*[C]. London: Unwin Hyman Ltd.

Hughes J M, Cameron M and Crowley K D. 1989. Structure variations in natural F, OH, and Cl apatites[J]. *Amer. Min.*, 74: 870~ 876.

Hughes J M, Cameron M and Crowley K D. 1990. Crystal structures in natural ternary apatites: solid solution in the $Ca_5(PO_4)_3X$ ($X= F, OH, Cl$) system[J]. *Amer. Mine.*, 75: 295~ 304.

Hughes J M, Cameron M and Crowley K D. 1991. Ordering of divalent cations in the apatite structure: Crystal structure refinement of natural Mn_ and Sr_bearing apatite[J]. *Amer. Min.*, 76: 1 857~ 1 862.

Hughes J M, Fransolet A M and Schreyer W. 1993. The atomic arrangement of iron_bearing apatite[J]. *N. Jb. Mine. Mh.*, H11: 504~ 510.

Liu Y and Comodi P. 1993. Some aspects of crystal_chemistry of apatites [J]. *Min. Mag.*, 57: 709~ 719.

Liu Y, Comodi P and Stoppa F. 1998. A very unusual compositional substitution in apatite from Kasilite foidite (Abruzzi, Italy): A multimethod study[J]. *Terra Nova Abs.*, 115(36): 36.

Liu Yu and Xu Huanyan. 2001a. Experimental investigation of the sorption of cadmium(II) ion with phosphorite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 494~ 408 (in Chinese with English abstract).

Liu Yu, Xu Huangan, Huang Zhiliang, *et al.* 2001b. Factors affecting the adsorption of aqueous Cadmium(II) on hydroxyapatites[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 583~ 586 (in Chinese with English abstract).

Luo Huihua, Zhong Kangnian and Liu Yu. 2001. An experimental study on the removal of Pb ion from chrome yellow wastewater by hydroxylapatite adsorbent[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 587~ 589 (in Chinese with English abstract).

Narasaraju T S B and Phebe D E. 1996. Review on some phisico_chemical aspects of hydroxyapatite[J]. *J. Mater Science*, 31: 1~ 21.

Quenzerfi R E, Panczer G, Goutaudier C, *et al.* 2001. Relationship between structural and luminescence properties in Eu^{3+} _doped oxyphosphate_silicate apatite $Ca_{2-x}La_{8-x}(SiO_4)_{6-x}(PO_4)_2O_2$ [J]. *Optical Materials*, 16: 301~ 310.

Stoppa F and Liu Y. 1995. Chemical composition and petrogenetic implications of apatites from some ultra_alkaline Italian rocks[J]. *Eur. J. Min.*, 7: 391~ 402.

Suitch P R, LaCout J L, Hewat A, *et al.* 1985. The structural location and role of Mn^{2+} partially substituted for Ca^{2+} in fluorapatite[J]. *Acta Cryst.*, B41: 173~ 179.

附中文参考文献

刘羽, 胥焕岩. 2001a. 磷块岩对二价镉离子的吸附性能研究[J]. *矿物学报*, 21(3): 496~ 408.

刘羽, 胥焕岩, 黄志良, 等. 2001b. 羟基磷灰石吸附水溶液中 Cd^{2+} 的影响因素的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 583~ 586.

罗惠华, 钟康年, 刘羽. 2001. 羟基磷灰石吸附剂去除铬黄工业废水中铅离子的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 587~ 589.