

УДК 549(477)

КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ АПАТИТУ З КВАРЦ-ПЛАГІОКЛАЗОВИХ ПЕГМАТИТІВ ЗАВАЛІВСЬКОГО РОДОВИЩА

Н. Білик, К. Бурбан, О. Азарська, Л. Скакун

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Досліджено хімічний склад і кристалічну структуру апатиту з кварц-плагіоклазових пегматитових жил Завалівського родовища графіту (Український щит). За даними мікронзондового аналізу, для апатиту характерні домішки SrO і SiO₂, у поодиноких пробах – Na₂O, F і Dy₂O₃. За параметрами елементарної комірки і дифрактометричного прояву апатит діагностовано як гідроксилапатит. Виконано порівняльну характеристику мінералу з кварц-плагіоклазових пегматитів Завалівського родовища та гідроксилапатиту з тальк-серпентинових метасоматитів Холі-Спрінгс (штат Джорджія, США).

Ключові слова: кристалохімія, апатит, кристалічна структура, пегматити, Завалівське родовище графіту.

Апатит наявний у різноманітних породах Завалівського родовища графіту: кальцифірах [1–6], кварцитах [2, 7], кварц-діопсидових породах [1], гранат-біотитових сланцях [5, 6], графітових гнейсах [5], гранулітах [5], ендербітах [6]. Найбільший вміст апатиту характерний для кварц-плагіоклазових пегматитових жил (до 5 % об'єму породи) і кальцифірів (до 5–10 %). Описано [1] апатит-діопсидову породу, у якій апатит становить 40–45 % об'єму. Зафіксовано чергування мономінеральних апатитових прошарків гранобластової структури і діопсидових прошарків з гетеробластовою структурою. В інших породах вміст апатиту не перевищує 1 %. Мінерал утворює зерна неправильної, округлої, гексагонально-призматичної форми, включення в карбонатах і серпентині [5].

У попередніх дослідженнях не акцентували увагу на вивченні складу і кристалічної структури апатиту порід Завалівського родовища. Відомі лише дані щодо хімічного складу апатиту з кварц-діопсидової породи [1]. За результатами хімічного і рентгеноструктурного аналізів апатит з цих порід діагностовано як проміжний член ізоморфного ряду фторапатит–гідроксилапатит ($a = b = 9,391 \text{ \AA}$, $c = 6,896 \text{ \AA}$, $V = 526,7 \text{ \AA}^3$), який містить домішки SiO₂ (1,96 %), Fe₂O₃ (0,95), MnO (0,06), TR₂O₃ (0,61), F (2,22 %) [1].

Завалівське родовище графіту розташоване в межах розломної зони, яка розмежовує два блоки: північний блок складений породами гайворонського комплексу (ендербіти) [6], південний – утвореннями хащувато-завалівської світи (кальцифіри і магнезіальні скарни). Центральна зона сформована графітовмісними кристалічними сланцями різноманітного складу, що розвинуті по всіх типах порід. Кварц-плагіоклазові пегматитові жили потужністю до 1,0–1,5 м перетинають тіла діопсидових скарнів у південному борті родовища. Тіла пегматитів складені крупно-гігантозернистими агрегатами плагіоклазу андезин-бітовнітового складу (60 %), мікрокліну і кварцу (30 %). У меншій кількості

трапляються піроксени діопсидового й енстатит-феросилітового ряду (5 %), біотит (до 5), калій-барієві польові шпати (1–2), гранат альмандин-піропового ряду (1–2), графіт (до 1–2 %). Акцесорні мінерали: турмалін (твердий розчин типу увіт-дравіт), циркон, апатит, аланіт, ксенотим, рутил, монацит; рудні мінерали: пірит, піротин, магнетит, ільменіт, галеніт, арсенопірит, алтаїт; вторинні мінерали: кальцит, мусковіт (серіцит), альбіт, магнезійно-залізисті змішаношаруваті силікати.

Апатит у кварц-плагіоклазових пегматитових жилах наявний у вигляді коротко- і довгопризматичних до голчастих кристалів розміром до 0,2–0,3 см, забарвлення – від голубувато- до ясно-зеленого.

Методика дослідження. Для досліджень хімічного складу і кристалічної структури відібрано дві проби: перша – кристали апатиту короткопризматичного обрису, друга – довгопризматичні кристали. Також відібрано пробу короткопризматичного апатиту для дослідження кристалічної структури методом порошку.

Хімічний склад апатиту вивчали за допомогою енергодисперсного аналізатора на базі растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА – 102-02 у лабораторії науково-технічного та навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка (аналітик Р. Серкіз). Напруга електронного променя – 20 кВ.

Дослідження кристалічної структури апатиту проводили методом монокристала; масив експериментальних інтенсивностей знято на монокристальному дифрактометрі ХСALIBUR (МоK α -випромінювання) в академії ім. Яна Длугоша (м. Ченстохова, Польща). Для уточнення структури використовували рефлекси з $I > 2\sigma(I)$. За експериментальними масивами інтенсивностей відображень обчислювали карти міжatomної функції та електронної густини, міжatomних відстаней і валентних кутів, уточнювали координати, теплові параметри атомів та спосіб заповнення атомами правильних систем точок, також обчислювали фактор розбіжності R методом найменших квадратів. Структуру розшифровано прямими методами й уточнено в анізотропному наближенні за допомогою пакета програм SHELXL-97 [16]. Критеріями достовірності моделі структури слугували відсутність додаткових максимумів на синтезах Фуру'є та значення факторів розбіжності R .

Кристалічну структуру апатиту уточнювали методом порошку на підставі масивів експериментальних інтенсивностей полікристалічних взірців, одержаних на порошковому дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, мод Брега–Брентано на проходження (CuK α 1-випромінювання; зігнутий Ge-монохроматор [111] типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів 2θ – $4,000 \leq 2\theta \leq 110,065^\circ$ 2θ з кроком $0,015^\circ$ 2θ ; час сканування в кроці – 300 с; температура під час знімання $T = 24,0 \pm 2^\circ\text{C}$; $U = 40$ кВ; $I = 40$ мА). Дослідження проводили в міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу Львівського національного університету імені Івана Франка.

Рентгенівський профільний та фазовий аналіз виконано за допомогою пакета програм STOE WinXPOW (версія 2.21) [17]; параметри елементарної комірки визначали за допомогою програми LATCON. Кристалічну структуру уточнювали за порошковими даними повнопрофільним методом Рітвельда з використанням програми FullProf [15].

Кристалохімічні особливості апатиту з кварц-плагіоклазових пегматитових жил Завалівського родовища. У хімічному складі апатиту з кварц-плагіоклазових пегматитових жил, за даними електронно-мікросондового аналізу (табл. 1), наявні домішки SrO (1,50–2,37 мас. %, або 0,072–0,113 формульної одиниці (ф. о.)) і SiO $_2$ (2,60–3,33 мас. %,

або 0,213–0,274 ф. о.). У поодиноких пробах апатиту виявлено домішки Na_2O (0,3–0,5 мас. %, або 0,046–0,079 ф. о.), F (0,38–0,64 мас. %, або 0,101–0,167 ф. о.) і Dy_2O_3 (0,11–0,29 мас. %, або 0,003–0,008 ф. о.).

Таблиця 1

Хімічний склад і формульні коефіцієнти апатиту
з кварц-плагіоклазових пегматитових жил Завалівського родовища графіту
за результатами електронно-мікрозондового аналізу*

Компонент	Хімічний склад, мас. %						
	Короткопризматичний апатит				Довгопризматичний апатит		
	1	2	3	4	5	6	7
CaO	56,34	55,07	55,55	55,47	56,09	56,02	56,51
Dy_2O_3	–	0,11	–	–	–	–	0,29
SrO	1,97	2,29	2,37	1,99	1,58	1,50	1,75
Na_2O	0,50	0,30	–	–	–	–	–
P_2O_5	38,58	39,29	39,17	39,22	39,13	38,89	38,75
SiO_2	2,60	2,94	2,91	3,33	2,82	2,95	2,69
F	–	–	–	–	0,38	0,64	–
Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Формульні коефіцієнти							
Ca	4,941	4,859	4,910	4,896	5,006	4,998	5,076
Dy	–	0,003	–	–	–	–	0,008
Sr	0,094	0,109	0,113	0,095	0,077	0,072	0,085
Na	0,079	0,048	–	–	–	–	–
P	2,673	2,739	2,736	2,735	2,759	2,742	2,750
Si	0,213	0,242	0,240	0,274	0,235	0,246	0,225
F	–	–	–	–	0,101	0,167	–

Результати розшифрування структури методом монокристала апатиту наведені в табл. 2–6. Обидві проби апатиту за параметрами елементарної комірки і дифрактометричного прояву діагностовані як гідроксилapatит. Визначені параметри елементарної комірки мінералу коливаються в таких межах: a ($a = b$) – від 9,3980 до 9,4253 Å; c – від 6,8796 до 6,9303 Å; об'єм елементарної комірки V – від 526,22 до 533,18 Å³ (див. табл. 2).

Структури апатиту обох проб, побудовані за монокристальними даними, суттєво не відрізняються. На рис. 1 зображено проекцію структури апатиту довгопризматичного обриса в проекції [001]. Як бачимо, OH-іони розташовані в колонках на позиціях (0,0,z). Катіони в позиції M(1) (Ca, Sr, Na) містяться в координації 9: поліедр сформований шістьма короткими зв'язками з іонами кисню, що утворюють наближену тригональну призму, і трьома довшими зв'язками, що формують напівоктаедричні шапки, побудовані на вертикальних гранях призми (рис. 2, а). Поліедри M(1)O₉ складаються в ланцюжки, паралельні до осі c . Катіони в позиції M(2) (Ca, Sr, Na) є в координації 7: атоми кисню по шести вершинах призми і в вершині напівоктаедричної шапки, OH-іони – по вершинах ребра призми (поліедр M₂O₅(OH)O) (див. рис. 2, б). Сусідні M(1)- і M(2)-поліедри зв'язані між собою через атоми кисню, що пов'язані з тетраедрами PO₄, а кремній заміщує частину фосфору в тетраедрах PO₄.

* Аналітик Р. Серкіз.

Таблиця 2

Результати уточнення кристалічної структури апатиту Завалівського родовища

Проба	Проба 1	Проба 2	Проба 3
Метод діагностування	Монокристала		Порошку
Сингонія	Гексагональна		
Просторова група	$P 63/m (176)$		
Параметри елементарної комірки, Å	$a = 9,398 (4),$ $c = 6,8796 (11)$	$a = 9,4253 (20),$ $c = 6,9303 (21)$	$a = 9,4046 (1),$ $c = 6,8860 (1)$
Співвідношення параметрів комірки	$a/b = 1,0000,$ $b/c = 1,3661,$ $c/a = 0,7320$	$a/b = 1,0000,$ $b/c = 1,3600,$ $c/a = 0,7353$	$a/b = 1,0000,$ $b/c = 1,3657,$ $c/a = 0,7322$
Об'єм комірки, Å ³	526,22 (33)	533,18 (23)	527,45 (1)
Обчислена густина, г/см ³	3,19834	3,14083	
R_{All}	0,0425	0,0955	0,0473
R_{Obs}	0,0345	0,0783	0,0351

Примітка: R_{All} – фактор розбіжності за всіма рефлексами; R_{Obs} – фактор розбіжності за спостережуваними рефлексами.

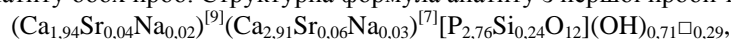
Таблиця 3

Параметри атомів у структурі апатиту короткопризматичного обрису

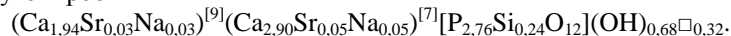
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U, \text{Å}^2$	$G, \%$
Ca1	4f	1/3	2/3	-0,0012(1)	0,0160	97
Sr1						2
Na1						1
Dy1						0
Ca2	6h	-0,0069(1)	0,2436(1)	1/4	0,0130	97
Sr2						2
Na2						1
Dy2						0
P1						92
Si1						8
O1	12i	0,3691(2)	0,3989(2)	0,0711(4)	0,0090	
O2						
O3						
O	4e	0	0	0,2200(3)		5
H				0,1500(3)	0,0140	5

Примітка: ПСТ – правильна система точок; U – параметр теплового коливання; G – заповненість позиції.

У ході підрахунку балансу зарядів у формулах апатиту двох проб визначено дефіцит позитивного заряду (сума позитивних зарядів для апатиту першої проби – 24,71, для другої – 24,68). Дефіцит позитивного заряду свідчить, імовірно, про наявність вакансій у структурі апатиту обох проб. Структурна формула апатиту з першої проби така:



апатиту з другої проби –



Дані щодо монокристалного знімання апатиту кварц-плагіоклазових пегматитів Завалля доводять відсутність упорядкування Sr і Na в позиції M1 і M2 (див. табл. 3, 5).

Таблиця 4

Теплові параметри атомів в анізотропному наближенні
у структурі апатиту короткопризматичного обрису, Å²

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	0,0161 (6)	0,0161 (6)	0,0119 (6)	0,0080 (3)	0,00000	0,00000
Ca2	0,0136 (7)	0,0156 (8)	0,0131 (5)	0,0074 (6)	0,00000	0,00000
P1	0,0091 (9)	0,0104 (9)	0,0110 (6)	0,0054 (7)	0,00000	0,00000
O1	0,0140 (2)	0,0110 (2)	0,0287 (18)	0,0050 (2)	0,00000	0,00000
O2	0,0120 (2)	0,0200 (2)	0,0138 (15)	0,0113 (19)	0,00000	0,00000
O3	0,0170 (2)	0,0340 (2)	0,0175 (12)	0,0190 (16)	-0,0079 (12)	-0,0107 (13)
O	0,0170 (3)	0,0170 (3)	0,0120 (15)	0,0084 (13)	0,00000	0,00000

Таблиця 5

Параметри атомів у структурі апатиту довгопризматичного обрису

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U, \text{Å}^2$	$G, \%$	
Ca1	4f	1/3	2/3	-0,00126	0,0157	97	
Sr1						1,5	
Na1						1,3	
Ca2	6h	-0,00705	0,24340	1/4	0,0125	96,8	
Sr2						1,7	
Na2						1,5	
P1						92	
Si1						0,0111	8
O1							
O2							
O3	12i	0,25716	0,34258	0,07102			
O	4e	0	0	0,21704		5	
H				0,14308	0,0142	5	

Таблиця 6

Теплові параметри атомів в анізотропному наближенні
у структурі апатиту довгопризматичного обрису, Å²

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	0,01772	0,01772	0,02007	0,00886	0,00000	0,00000
Ca2	0,01450	0,01987	0,01935	0,00770	0,00000	0,00000
P1	0,01232	0,01328	0,01819	0,00595	0,00000	0,00000
O1	0,01791	0,02047	0,03361	0,00815	0,00000	0,00000
O2	0,01805	0,01874	0,02344	0,01299	0,00000	0,00000
O3	0,01947	0,03858	0,02979	0,02027	-0,00734	-0,00959
O	0,01771	0,01771	0,00001	0,00885	0,00000	0,00000

Уточнення структури методом Рітвельда виконано на підставі даних монокристалльного знімання проб 1 і 2 апатиту. На рис. 3 показано теоретичний, експериментальний і різницевий профілі порошкової дифрактограми апатиту.

Гексагональна структура апатиту (P6₃/m) уперше досліджена понад 80 років тому (Náray-Szabo, 1930; Mehmel, 1930) [12]. На базі цієї моделі пізніше описано кристалічні

структури кінцевих членів системи апатиту $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$: синтетичного хлорапатиту ($P2_1/b$) [14], природного апатиту [11], синтетичного і природного фторапатиту ($P6_3/m$) [12], синтетичного гідроксилапатиту [10]. Детальний опис кристалічної структури хлор-, фтор- і гідроксилапатиту виконаний Хьюджемсом зі співавт. 1989 р. [12]. Протягом останніх двадцяти років активізувались дослідження хімічного складу апатиту (варіації вмісту F, Cl і OH-іонів, входження дво- і тривалентних катіонів у позиції Ca). Уважають, що вміст F, Cl і OH-іонів може бути потенційним геотермометром (Stormer, Carmichael, 1971), індикатором активності фосфору та фугітності газових сполук у магматичному, метаморфічному і гідротермальному процесах (Yardley, 1985; Candela, 1986; Boudreau, McCallum, 1987; Morrison, Valley, 1989) [13].

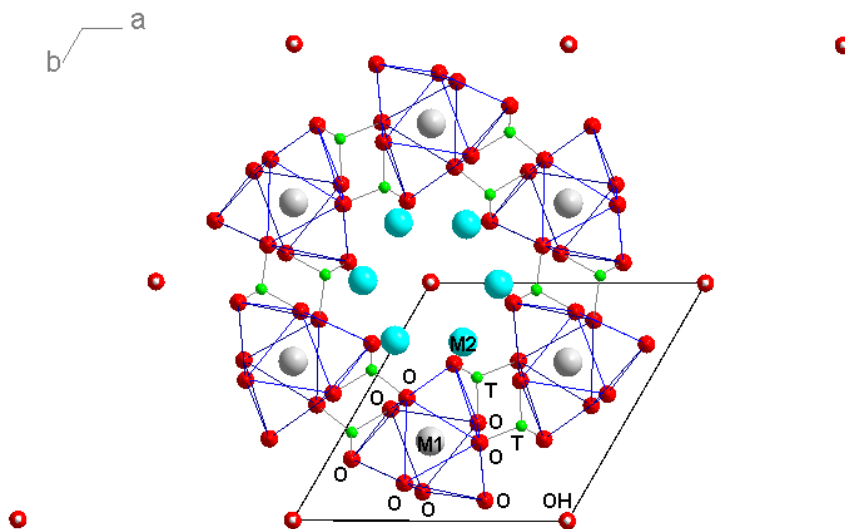


Рис. 1. Структура апатиту в проекції [001]. Позиція M1 – КЧ = 9, заселена Ca, Sr, Na; позиція M2 – КЧ = 7, заселена Ca, Sr, Na; позиція T – КЧ = 4, заселена P, Si.

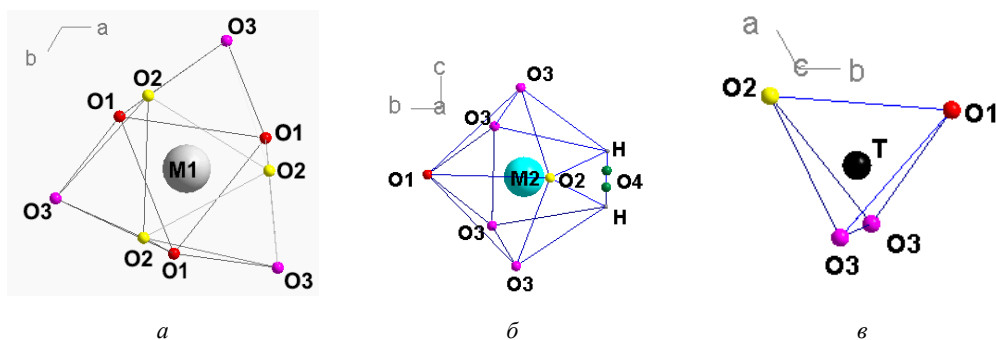


Рис. 2. Координаційні поліедри $\text{M}(1)\text{O}_9$ (КЧ = 9) (а), $\text{M}(2)\text{O}_5(\text{OH})\text{O}$ (КЧ = 7) (б), TO_4 (в).

У літературі сьогодні є надзвичайно мала кількість даних щодо кристалічної структури гідроксилапатиту без суттєвих домішок рідкісних земель. Усі проаналізовані дані стосуються гідроксилапатиту з тальк-серпентинових метасоматитів Холі-Спрінгс (штат

Джорджія, США) [12, 18, 19]. Саме з цими даними ми порівнювали отримані нами параметри кристалічної структури апатиту з кварц-плагіоклазових пегматитових жил Завалівського родовища.

Параметр елементарної комірки a ($a = b$) кристалічної структури апатиту довгопризматичного обрису (проба Завалля 2) майже не відрізняється від аналогічного параметра апатиту Холі-Спрінгс, натомість параметр a короткопризматичного апатиту (проби Завалля 1, 3) є нижчим від показника апатиту Холі-Спрінгс (0,021–0,026 Å) й апатиту довгопризматичного обрису (0,027 Å) (рис. 4, *a*). Параметр c кристалічної структури короткопризматичного апатиту ідентичний відповідному параметру Холі-Спрінгс, а довгопризматичного – вищий від параметра c апатиту Холі-Спрінгс (0,051–0,06 Å) та короткопризматичного завалівського апатиту (0,04–0,05 Å) (див. рис. 4, *b*).

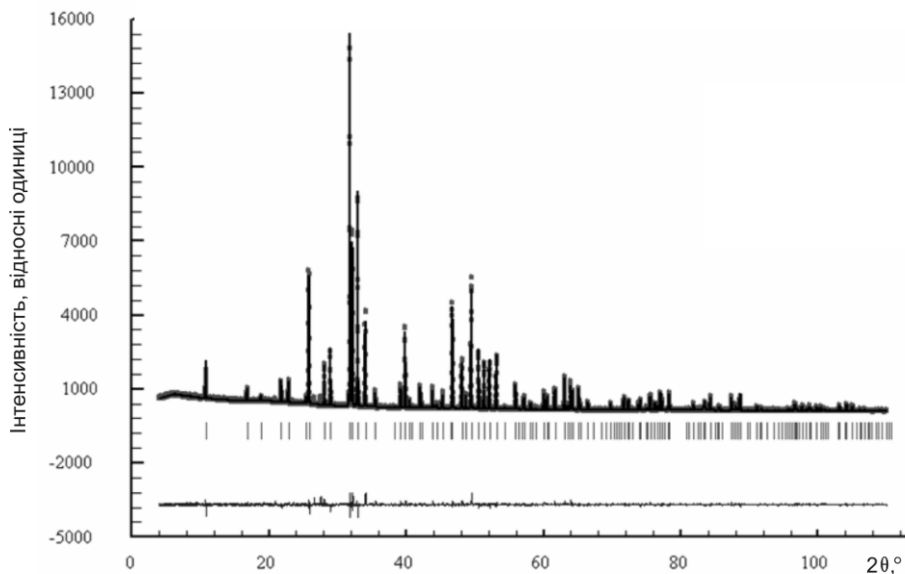


Рис. 3. Теоретичний (суцільна лінія), експериментальний (крапки) і різницевий (унизу) профілі порошкової дифрактограми зрізця апатиту.

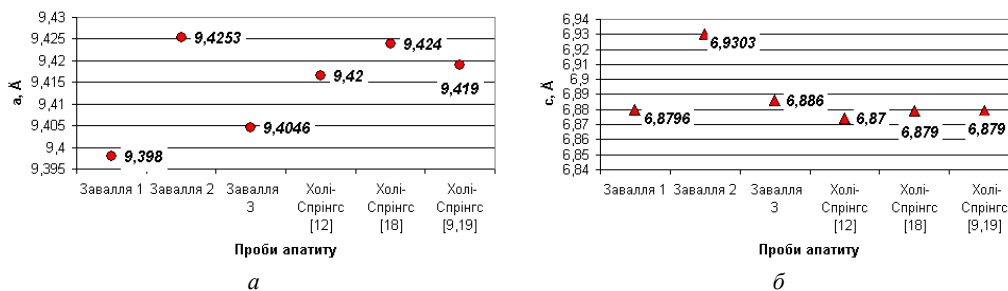


Рис. 4. Варіації параметрів елементарної комірки ($a = b$; c) кристалічної структури апатиту Завалля і Холі-Спрінгс:

a – варіації параметра a ; b – варіації параметра c . Проби апатиту Холі-Спрінгс за [12, 18] – дані щодо кристалічної структури, отримані методом монокристала; проби апатиту Холі-Спрінгс за [9,

19] – структурні дані, отримані методом порошку.

Об'єм елементарної комірки кристалічної структури довгопризматичного апатиту Завалля є суттєво вищим від аналогічних характеристик апатиту Холі-Спрінгс (4,09–5,27 Å³) і короткопризматичного апатиту Завалля (5,73–6,96 Å³) (рис. 5).

Ми виконали порівняльну характеристику довжини хімічних зв'язків у координаційних поліедрах M(1)O₉, M(2)O₅(OH)O і TO₄ (рис. 6–8). Варіації довжини хімічних зв'язків у координаційному поліедрі M(1)O₉ для апатиту Завалля і Холі-Спрінгс незначні (максимально на 0,02 Å) (див. рис. 6, а, б). Виявлено пряму залежність між довжиною хімічного зв'язку M(1)–O(3) та об'ємом елементарної комірки. Довжина хімічних зв'язків між атомами M(2) і O в координаційному поліедрі M(2)O₅(OH)O структури апатиту Завалля практично не відрізняється від групи довжин аналогічних хімічних зв'язків апатиту Холі-Спрінгс (максимально на 0,02 Å для зв'язків M(2)–O(1) і M(2)–O(3); 0,025 Å – для зв'язку M(2)–O(2) (див. рис. 7). Характерними є дещо менші значення довжини хімічних зв'язків між атомами M(2) і групами OH в координаційному поліедрі M(2)O₅(OH)O для кристалічної структури апатиту Завалля (див. рис. 7). Стосовно поліедрів (P,Si)O₄ виявлено залежність довжини хімічних зв'язків між атомами P, Si та O від об'єму елементарної комірки: чим більший об'єм комірки, тим більше значення довжини хімічного зв'язку, тобто більший розмір поліедра (див. рис. 8).



Рис. 5. Варіації значень об'єму елементарної комірки кристалічної структури апатиту Завалля і Холі-Спрінгс. Примітки такі, як для рис. 4.

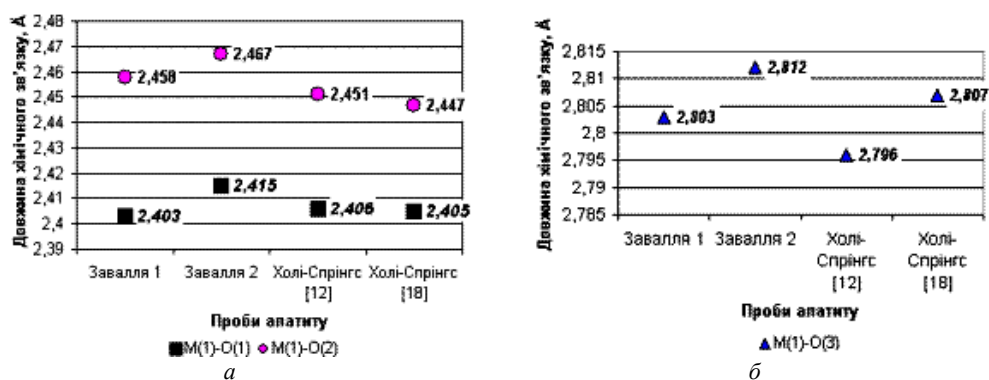


Рис. 6. Варіації значень довжини хімічних зв'язків катіонів у позиції M(1) (КЧ = 9) і атомів кисню

в координаційному поліедрі $M(1)O_9$ у кристалічній структурі апатиту Завалля і Холі-Спрінгс.

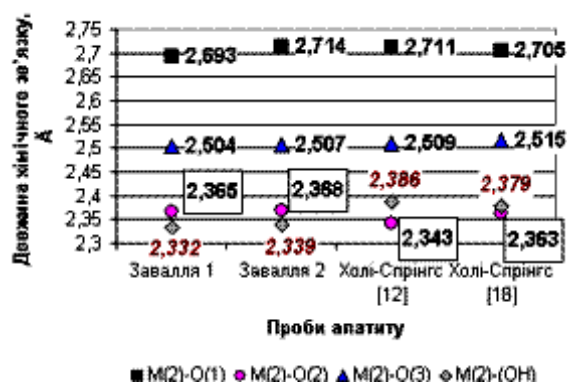


Рис. 7. Варіації значень довжини хімічних зв'язків катіонів у позиції $M(2)$ ($KЧ = 7$) і атомів кисню в координаційному поліедрі $M(2)O_5(OH)O$ в кристалічній структурі апатиту Завалля і Холі-Спрінгс.

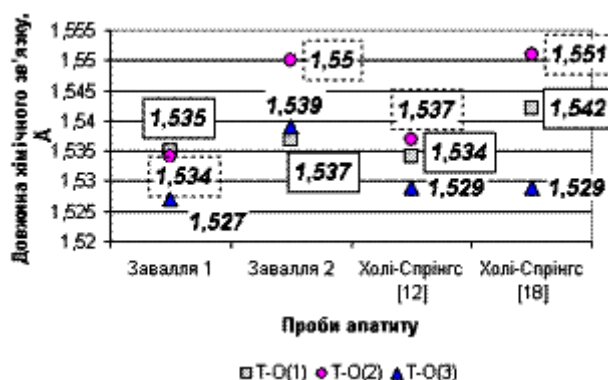


Рис. 8. Варіації значень довжини хімічних зв'язків атомів фосфору, кремнію й кисню в тетраедрі TO_4 ($KЧ = 4$) у кристалічній структурі апатиту Завалля і Холі-Спрінгс.

Отже, апатит у кварц-плагіоклазових пегматитових жилах формує коротко- і довгопризматичні до голчастих кристали (розміром до 0,2–0,3 см) від голубувато- до ясно-зеленого забарвлення. Характерні домішки SrO , SiO_2 , у поодиноких пробах – Na_2O , F і Dy_2O_3 . Обидві проби апатиту за параметрами елементарної комірки і дифрактометричного прояву діагностовано як гідроксилапатит. Апатит короткопризматичного обрису за параметрами елементарної ґратки і варіаціями довжини хімічних зв'язків у поліедрах структури подібний до гідроксилапатиту з тальк-серпентинових метасоматитів Холі-Спрінгс (штат Джорджія, США). Апатит довгопризматичного обрису відрізняється від короткопризматичних кристалів апатиту Завалля та апатиту з Холі-Спрінгс значно більшим об'ємом елементарної комірки, що виявлено в більшому розмірі поліедрів $(Ca,Sr,Na)O_9$ і $(P,Si)O_4$.

1. Борисенко Т. С. Новый тип апатитопоявлений в Среднем Побужье / Т. С. Борисенко // Геол. журн. – 1982. – Т. 42, № 4. – С. 131–133.
2. Лазько Е. Е. Геология графитоносных формаций западной части Украинского щита : автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук / Елена Евгеньевна Лазько. – Киев, 1981.
3. Нечаев С. В. Скарны Украины / С. В. Нечаев, В. А. Сёмка. – Киев : Наук. думка, 1989. – 208 с.
4. Сіроштан Р. І. Кристалічні вапняки Побужжя / Р. І. Сіроштан // Геол. журн. – 1950. – Т. 10, вип. 2. – С. 18–25.
5. Ушакова Е. Н. Минералогия и петрография метаморфических пород сел Хашевато и Завалье на Побужье : автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук / Е. Н. Ушакова. – Львов, 1960.
6. Щербаков И. Петрология Украинского щита / И. Щербаков. – Львов : ЗУКЦ, 2005. – 366 с.
7. Ярошук М. А. Железорудные формации Белоцерковско-Одесской металлогенической зоны / М. А. Ярошук. – Киев : Наук. думка, 1983. – 224 с.
8. Bergerhoff G. Evaluation of crystallographic data with the program DIAMOND / G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. – 1996. – Vol. 101, N 3. – P. 221–225.
9. Downs R. T. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals / R. T. Downs // Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the Intern. Mineral. Association. – Kobe (Japan), 2006. – P. O03–13.
10. Elliot J. C. Monoclinic hydroxylapatite / J. C. Elliot, P. E. Mackie, R. A. Young // Science. – 1973. – Vol. 180. – P. 1055–1057.
11. Hounslow A. W. Monoclinic chlorapatite from Ontario / A. W. Hounslow, G. Y. Chao // Canadian Mineralogist. – 1970. – Vol. 10. – P. 252–259.
12. Hughes J. M. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites / J. M. Hughes, M. Cameron, K. D. Crowley // Amer. Mineral. – 1989. – Vol. 74. – P. 870–876.
13. Hughes J. M. Crystal structures of natural ternary apatites; solid solution in the $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}$) system / J. M. Hughes, M. Cameron, K. D. Crowley // Amer. Mineral. – 1990. – Vol. 75, N 3–4. P. 295–304.
14. Mackie P. E., Elliot J. C., Young R. A. Monoclinic structure of synthetic $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, chlorapatite / P. E. Mackie, J. C. Elliot, R. A. Young // Acta Crystallographica. Section B. – 1972. – Vol. 28. – P. 1840–1848.
15. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF SUITE / Rodriguez-Carvajal J. – LLB Sacley and LCSIM Rennes, France, 2003.
16. Sheldrick G. M. SHELXL-97 : Program for Refining of Crystal Structures Refinement / G. M. Sheldrick. – University of Göttingen, Germany, 1997.
17. Stoe WinX^{POW}, version 2.21. – Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2007.
18. Sudarsanan K. Significant precision in crystal structural details. Holly Springs hydroxapatite / K. Sudarsanan, R. A. Young // Acta Crystallographica. Section B. – 1969. – Vol. 25, Is. 7. – P. 1534–1543.
19. База даних RRUFFTM Project : <http://rruff.info>.

**CRYSTALLOCHEMICAL FEATURES OF APATITE
FROM QUARTZ-PLAGIOCLASE PEGMATITES
OF ZAVALLYA GRAPHITE DEPOSIT**

N. Bilyk, K. Burban, O. Azarska, L. Skakun

*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskyi St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The chemical composition and crystal structure of apatite from quartz-plagioclase pegmatites of Zavallya graphite deposit have been studied. Apatite is characterized by lower contents of SrO and SiO₂, in single probes – Na₂O, F and Dy₂O₃. According to parameters of unit cell apatite has been described as hydroxyl-apatite. Comparison of apatite from quartz-plagioclase pegmatites of Zavallya graphite deposit and hydroxyl-apatite from talc-serpentine metasomatites of Holly Springs (Georgia, USA) has been done.

Key words: crystallochemistry, apatite, crystal structure, pegmatites, Zavallya graphite deposit.

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АПАТИТА
ИЗ КВАРЦ-ПЛАГИОКЛАЗОВЫХ ПЕГМАТИТОВ
ЗАВАЛЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Н. Билык, Е. Бурбан, О. Азарская, Л. Скакун

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
79005 г. Львов, ул. Грушевского, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Исследовано химический состав и кристаллическую структуру апатита из кварц-плагиоклазовых пегматитовых жил Завальевского месторождения графита (Украинский щит). По данным микронзондового анализа, для апатита характерны примеси SrO и SiO₂, в единичных пробах – Na₂O, F и Dy₂O₃. По параметрам элементарной ячейки и дифрактометрического проявления апатит диагностирован как гидроксил-apatит. Выполнено сравнительную характеристику апатита из кварц-плагиоклазовых пегматитов Завальевского месторождения и гидроксил-apatита из тальк-серпентиновых метасоматитов Холли-Спрингс (штат Джорджия, США)

Ключевые слова: кристаллохимия, апатит, кристаллическая структура, пегматиты, Завальевское месторождение графита.

Стаття надійшла до редколегії 20.09.2011

Прийнята до друку 09.11.2011