

УДК 551

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОКСИЛ-АПАТИТА КОСТНОГО ФОСФАТА СО ДНА ОКЕАНА В ХОДЕ ФОССИЛИЗАЦИИ

© 2004 г. Ю. Г. Немлихер, Г. Н. Батурич*, Т. Э. Калласте, И. О. Мурдмаа*

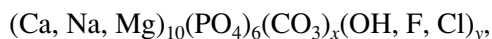
*Институт геологии Таллинского технического университета
Эстония, 10143 Таллинн, бульв. Эстония, 7*

** Институт океанологии им. П.П. Ширишова РАН
117997 Москва, Нахимовский проспект, 36
E-mail: murdmaa@ocean.ru, murdmaa@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.06.2003 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии в сочетании с химическим и энергодисперсионным анализом исследованы образцы костей рыб и морских млекопитающих от современных до миоценовых со дна Атлантического и Тихого океанов, а также из миоценовых майкопских отложений Закаспия. Выявлены изменения параметров решетки и химического состава скелетного апатита в ходе фоссилизации и диагенеза в направлении от даллитоподобного биогенного гидроксил-апатита к карбонат-фтороапатиту (франколиту). Предполагается, что скачкообразный переход от даллита к франколиту при начальной фоссилизации обусловлен сменой биогеохимических реакций, подчиняющихся нелинейным законам неравновесной термодинамики, физико-химическими процессами по линейным законам равновесной термодинамики.

Апатиты представляют собой, в основном, группу минералов с общей формулой



для которой характерен широкий диапазон изоморфных замещений. Изоморфизм связан, главным образом, с присутствием карбонат-иона, галогенов (F, Cl) и OH-иона в кристаллической решетке. Кроме того, в составе апатитов встречаются такие элементы, как Sr, V, S и др. [Nriagu, 1984].

Осадочные и биогенные апатиты представлены, преимущественно, двумя модификациями: фтор-карбонат-апатитом (осадочные) и гидроксил-фтор-карбонат-апатитом (скелетные). Первая группа апатитов (названных здесь “франколитоподобными”) генетически связана с аутигенным фосфоритообразованием в зонах апвеллинга [Батурич, 1978] и с диагенетическими изменениями скелетных фосфатов. Вторую группу образуют обсуждаемые здесь скелетные (“даллитоподобные”) апатиты, которые содержат в своей кристаллической решетке, кроме фтора и карбонат-иона, также OH-ион.

Для изоморфного ряда франколитоподобных апатитов установлена эмпирическая зависимость параметров решетки от содержания карбонат-иона [Guldbrandsen, 1970; Schuffert et al., 1990]. Связь химического состава даллитоподобных апатитов с параметрами решетки гораздо сложнее, хотя некая сублинейная зависимость между параметром “а” и содержанием OH все же улавливается. Помимо различия химического состава, у даллитоподоб-

ных апатитов, в отличие от франколитоподобных, отмечается также низкая кристалличность, обусловленная прежде всего малыми размерами скелетобразующих кристаллов [Nemliher et al., 1997]. Здесь важно отметить, что встречающийся *in vivo* скелетный материал не удалось синтезировать *in vitro*.

Отмечено, что в ходе диагенетических изменений скелетного апатита происходит, главным образом, уменьшение величины параметра “а” кристаллической решетки. Причиной считают замещение OH-иона F-ионом и ортофосфат-иона карбонат-ионом [Lucas, Prevot, 1991]. Однако при попытках моделировать ряд скелетных апатитов от даллита до франколита (на основе величин параметров решетки) исследователи пришли к выводу, что какие-либо плавные переходы между ними отсутствуют.

Целью настоящей работы является изучение (с помощью рентгено-структурного и химического анализов) характера изменений гидроксил-апатита костей рыб и морских млекопитающих со дна океана в ходе начальных этапов их фоссилизации.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследованный материал представлен 19-тью фрагментами скелетов рыб и морских млекопитающих, поднятых со дна Атлантического и Тихого океанов в ходе работ, проводившихся в рейсах научно-исследовательских судов Института океанологии им. П.П. Ширишова РАН. В состав

Таблица 1. Координаты и глубины станций отбора материала

№ станции	Координаты	Глубина, м	Материал
Атлантический океан			
2048	22°08' ю.ш., 13°58' в.д.	76	Голоценовая фосфоритовая конкреция
2046	22°40' ю.ш., 14°15' в.д.	87	Голоценовый фосфатизированный копролит, обломки костей рыб
144	22°56,7' ю.ш., 13°48,2' в.д.	148	Кости рыб и млекопитающих
Л-412	25°15,9' ю.ш., 14°03,0' в.д.	199	То же
1529	19°15,5' ю.ш., 12°06,5' в.д.	232	Позвонок тунца
1535	18°58,8' ю.ш., 12°11,7' в.д.	180	Череп морского сома
351	15°06,5 ю.ш., 13°46,0' в.д.	283	Череп кита
217	17°28,0' ю.ш., 10°30,0' в.д.	140	Ребро кита
1006	19°20,8' ю.ш., 12°15,2' в.д.	200	То же
Тихий океан			
250	21°08' ю.ш., 70°21' з.д.	150	Кости рыб и китов
3802	3°17' ю.ш., 172°52,3' з.д.	5329	Слуховая кость кита
5159	7°35,5' с.ш., 161°55,8' з.д.	4916	То же
6333	12°54' ю.ш., 160°44' з.д.	3620	Зубы акул и слуховые кости китов
6349	18°30' с.ш., 175°28' з.д.	2280	Фосфатизированный известняк

этого материала входят реберные и черепные кости морских млекопитающих, позвонки и зубы рыб, слуховые кости китообразных, а также трехгранные кости рыб, описываемые в литературе как “дрейкантеры” [Времнер, 1980].

Наряду с этим исследовались также фосфатные раковины брахиопод с шельфа Намибии, два образца костей из майкопских отложений Закаспия и, в целях сопоставления, 4 образца океанских фосфоритов (три конкреции из зоны апвеллинга и один образец фосфатизированного известняка с подводной горы Тихого океана). Перечень образцов и места их отбора приведены в табл. 1. Из-за отсутствия точных координат, в таблице не указаны образцы АК-1 (зубы живой, т.е. выловленной в ходе экспедиции, акулы из центральной части Тихого океана), МК-2 (зуб акулы из майкопских отложений), МК-3 (позвонок дельфина из тех же отложений) и образцы фосфатных раковин брахиопод с шельфа Намибии (DN 2, DN 1A и DN 3).

Большая часть образцов отобрана на шельфах Намибии и Чили из фосфатноносных осадков, описанных в работе [Батурин, 1978]. Образцы из майкопских отложений, представленные в нашем распоряжении А.В. Коченовым, получены из за-

лежи металлоносных костных брекчий [Коченов, Столяров, 1996; Шарков, 2000].

Элементный состав образцов определялся методами классического химического анализа в аналитических лабораториях Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН и Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Следует отметить, что контрольный анализ на фтор в нескольких пробах выявил некоторое занижение его содержания в анализах, выполненных в ДВГИ ДВО РАН, что, однако, не влияет на общие закономерности поведения фтора в рассматриваемых процессах fossilization костного апатита.

Рентгено-структурный анализ выполнен в Институте геологии Таллинского технического университета на диффрактометре модели HZG4. Использовались Fe-фильтры и Co-излучение.

Проба истиралась в ступке. Растертая проба смешивалась с 5–10% кварца (в качестве калибровочного стандарта) и несколькими каплями спирта и наносилась на предметное стекло в виде пятна 15–20 мм в диаметре. Пробы сканировались с шагом 0,02° в интервалах 29–41° и 54–64°, которые содержали 15 рефлексов апатита и 2 рефлекса кварца.

Результаты измерений обрабатывались методом наименьших квадратов с помощью стандарт-

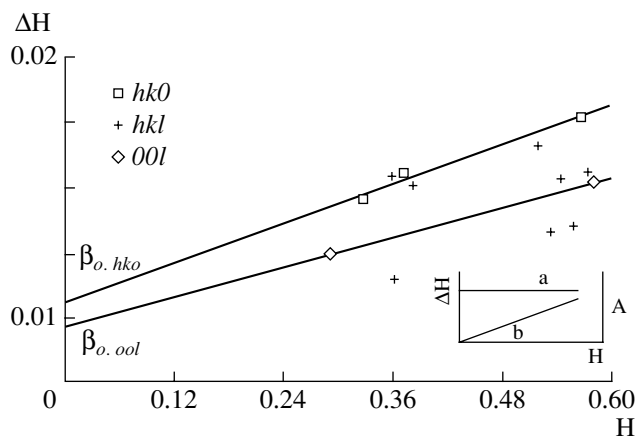


Рис. 1. Зависимость размера элементарной ячейки обратной решетки (H) от модуля вектора обратной решетки для отражений *hko*, *hkl*, *00l* в образце 4-12P.

ной программы. Форма $K\alpha_1$ отражения описывалась функцией

$$I(2\theta) = I \max(1 + ((2\theta - 2\theta_{\max})/w)^2)^{-b};$$

где $I(2\theta)$ – интенсивность в точке 2θ , $I \max$ – интенсивность в точке пика ($2\theta_{\max}$), w – параметр ширины и b – параметр формы пика.

Таким образом, каждый рефлекс определяется четырьмя параметрами (положение, высота, ширина, форма), величины которых получаются путем согласования моделей с измеренным профилем. В случае слабо окристаллизованного апатита многие рефлексы в значительной мере перекрываются (например, рефлексы 211, 112, 300, 202), и тогда значения полученных параметров лишены смысла для исследуемого объекта, т.е. мы имеем дело с числами, генерируемыми самим математическим методом. Число варьируемых параметров было в таких случаях сокращено. Вместо положения каждого рефлекса в группе мы варьировали при подгонке сами параметры решетки, которые определяют данную группу рефлексов в целом.

Использовалась линейно изменяющаяся коррекция углов по двум рефлексам кварца. Для вычитания фона применялось также линейное приближение, при котором высоты конечных точек отрезка фона считались свободными параметрами, варьирование которых производилось вместе с варьированием рефлексов.

При нахождении связи между шириной рефлекса и размерами кристаллитов использовалась модель, приведенная в работе [Иверова, Ревкевич, 1978] (рис. 1).

Применение этой модели иллюстрируется на примере пробы 4-12-Р (рис. 2). Хотя использование модели здесь не совсем корректно, оно позволяет получить важную информацию для характеристики объектов исследования и для их взаимно-

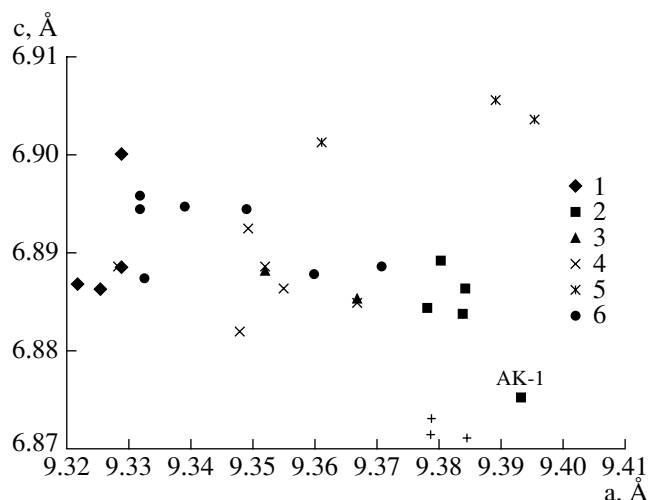


Рис. 2. Соотношение между параметрами кристаллической решетки “a” и “c” фосфатного минерала исследованных образцов.

1 – фосфориты; 2 – зубы рыб; 3 – дрейкантеры; 4 – кости рыб; 5 – отолиты китов; 6 – кости китов.

го сравнения. На рисунке величина β является интегральной полушириной рефлекса $K\alpha_1$ в шкале обратной решетки, полученной из $\beta = B - b$, где β и b – измеренная интегральная полуширина соответственно апатита и кварца, т.е. поправка аппаратного расширения, рассчитанная по ширине рефлекса кварца.

Обратная величина β_0 : $D = \beta_0^{-1}$ позволяет оценить размер кристаллитов в направлении вектора H_1 . Параметр формы рефлекса можно связать со статистическим распределением размеров кристаллитов. Если все кристаллиты одинакового размера, то при отсутствии микродеформаций профиль рефлекса близок к распределению Гаусса. Если вершинная часть заостренная, а подножие широкое (меньшее значение параметра формы), то проба состоит, очевидно, из смеси относительно крупных и мелких кристаллитов.

Подъем линейного приближения этих величин в направлении вектора H дает оценку дефектности кристалла. В настоящей работе дефектность кристалла оценивалась в двух направлениях: поперек призмы $[(\Delta d/d)_{hko}]$ и вдоль нее $[(\Delta d/d)_{001}]$. Значения параметров решетки рассчитывались по найденным позициям рефлексов $K\alpha_1$ методом наименьших квадратов.

Для расчета содержания карбонат-иона в изоморфном ряду карбонат-фторапатитов использована формула, предложенная в работах [Gulbrandsen, 1970; Schuffert et al., 1990]:

$$[CO_3] = f(a, c) = r(2\theta_{\max(hk0)}2\theta_{\max(001)}) + k,$$

где r и k – эмпирически найденные параметры функциональной зависимости. Известно, что со-

держание карбонат-иона находится между 0% (F-апатит) и 6% (франколит) [McConnell, 1973].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав костных остатков

Как показали результаты валовых химических анализов (табл. 2), содержание P_2O_5 в образцах костей со дна океана колеблется в пределах 19.00–33.92%. Минимальные значения (19–23%) характерны для пористых образцов, содержащих включения терригенного материала и биогенного карбоната, о чем свидетельствуют повышенные содержания Al_2O_3 , SiO_2 и CO_2 . Максимальное содержание P_2O_5 установлено в зубной эмали третичной акулы со дна Тихого океана.

При рассмотрении образцов однотипных, но в разной степени fossilized костей выявляется определенная тенденция: по мере fossilization сокращается содержание конституционной воды (H_2O^-) и увеличивается содержание связанного с фосфатом фтора, т.е. возрастает отношение F/P_2O_5 . В ряде образцов, полученных с поверхности дна открытого океана и находившихся в окислительных условиях, установлено также накопление гидроксидов железа и марганца до максимальных величин в fossilized зубе третичной акулы (6.14% Fe и 3.98% Mn).

Содержание органического углерода в изученных скелетных остатках варьирует в широких пределах – от 0.39% (зуб третичной акулы из пелагической области Тихого океана) до 11.04% (зубы живой акулы). В фосфоритах содержание $C_{орг}$, как правило, ниже (0.17–1.50%). В целом намечается тенденция уменьшения концентрации $C_{орг}$ (т.е. содержания органического вещества) с возрастанием степени fossilization, хотя однозначной обратной связи $C_{орг}$ с такими показателями fossilization, как содержание P_2O_5 и F, для всего набора изученных образцов не наблюдается. Дело в том, что фосфор связан, с одной стороны, с органическим веществом, а с другой – входит в состав вмещающих осадков, заполняющих полости в костной ткани. Поэтому данные о содержании $C_{орг}$ (см. табл. 2) позволяют лишь ориентировочно судить о соотношении органической и минеральной (апатитовой) составляющих в костном материале. Тем не менее очевидно, что в ходе *post mortem* изменений и fossilization костных остатков происходит распад и удаление из костных тканей органического вещества и соответствующее увеличение доли минеральной (фосфатной) составляющей.

Из-за существенной и трудно учитываемой примеси биогенного карбоната вмещающих осадков и карбонатных новообразований в порах костей, приведенные в табл. 2 данные о CO_2 нельзя прямо относить к содержанию карбонат-иона в

костном апатите. Тем не менее, мы можем констатировать, что содержание CO_2 в древних (fossilized) костных остатках (зубов акул, дрейкантеров, костей китообразных) более высокое по сравнению с их молодыми слабо fossilized аналогами. Вероятно, это отражает увеличение содержания карбонат-иона в апатите в ходе fossilization. Однако имеются и обратные примеры. Высокое содержание CO_2 в изученных образцах фосфоритов связано, очевидно, с присутствием карбонатных минералов.

Содержание конституционной воды (H_2O^-) в изученных образцах костных остатков варьирует от 0.30% до 2.78% (см. табл. 2). Вопрос о том, насколько эти данные отражают содержание в апатите гидроксил-иона, не совсем ясен и мы вернемся к нему при рассмотрении результатов диффрактометрии костного апатита. Здесь отметим лишь, что в случаях, когда различие в степени fossilization (возрасте) разных образцов костных остатков надежно установлено, более молодые (неfossilized) разности содержат явно больше конституционной воды, чем их древние аналоги. Например, в зубах живой акулы (образец АК-1) определено 1.97% H_2O^- , тогда как в зубах третичной акулы со дна Тихого океана (6333-32) или из майкопских отложений (МК-2) содержится всего 0.30–0.31% конституционной воды. То же относится к реберным костям китообразных: слабо fossilized (по визуальным признакам) разности содержат 2.46–2.78% H_2O^- , а умеренно fossilized 0.60–0.90%.

Параметры кристаллической решетки костного апатита

Параметры кристаллической решетки апатитов “а” и “с”, а также рассчитанное по ним содержание карбонат-иона для всех изученных образцов приведены в табл. 3, а их соотношение показано графически на рис. 2. Для сравнения на график нанесены также данные по трем образцам современных (субfossilных) фосфатных раковин брахиопод (лингулат) из прибрежной зоны Намибии [Немлихер, Калласте, 2002].

Из графика (см. рис. 2) видно, что диапазон изменений параметра “а” в изученных образцах скелетного апатита (9.33–9.40 Å) заметно шире вариаций параметра с (для большинства проб 6.88–6.90 Å). Несмотря на большой разброс значений параметров, удастся наметить определенные закономерности, особенно если рассматривать не весь набор результатов измерений вместе, а данные по отдельным группам костных остатков по отдельности.

Таблица 2. Химический состав изученных образцов, %

№ образца	Характер образца	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	MnO	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	C _{орг}	SO ₃ (общ.)	F
AK-1	Зубы живой акулы	27.83	40.56	1.41	0.82	0.04	1.00	0.14	0.40	0.29	0.04	1.91	8.82	1.72	11.04	3.51	0.33
20464	Зубы мерлузы	20.92	39.87	1.71	2.29	0.09	1.62	0.14	0.70	0.01	0.00	1.69	4.27	-	-	1.65	0.69
6333-31	Зубы третиных акул, Тихий океан	28.04	39.34	0.85	1.15	0.41	4.11	0.62	6.4	6.14	3.98	1.40	9.38	0.73	0.39	-	0.80
6333-32	То же	33.92	44.13	0.77	1.45	0.18	1.31	0.52	0.55	4.10	2.46	0.30	8.01	-	-	-	1.10
МК-2	Зубы акулы из майкопских глин	26.89	48.36	1.05	1.00	0.12	1.20	0.20	0.95	3.30	0.06	0.31	2.44	2.78	0.92	2.57	1.35
250-Д	Нефоссилизированный	25.69	47.61	0.87	0.55	0.13	1.31	0.00	0.30	0.21	0.00	0.82	3.17	3.13	-	3.50	1.39
250-Д	Фоссилизированный	27.88	48.70	0.81	1.45	0.12	2.90	0.00	0.87	0.72	0.00	0.30	5.50	4.88	-	3.88	1.58
250-ПР	Слабо фоссилизированный	24.70	43.08	1.12	1.73	0.16	1.81	0.09	0.92	0.00	0.00	2.30	7.02	12.83	1.62	2.98	1.33
412-П	То же	19.00	56.55	1.11	0.92	0.10	0.91	0.05	0.07	0.78	0.00	0.71	3.50	9.00	1.97	2.00	0.95
144-К	Слабо фоссилизированные	26.81	49.32	1.13	0.84	0.13	1.91	0.00	0.59	0.63	0.00	0.70	5.88	6.58	3.92	3.08	1.60
412-КР	Более фоссилизированные	22.22	57.90	1.35	1.11	0.09	1.26	0.05	0.83	0.97	0.00	0.42	2.55	10.56	-	0.00	1.44
1535	Черепная кость сома	19.40	32.95	1.19	1.66	0.31	8.22	0.15	0.86	5.44	0.00	1.70	5.08	11.24	4.27	10.57	1.52
1529	Позвонок тунца	23.06	35.64	1.33	1.50	0.25	5.08	0.10	0.65	1.44	0.00	1.16	3.35	5.05	8.28	1.23	2.10
5159-1	Нефоссилизированная	32.49	47.71	0.73	1.72	0.00	0.80	0.09	0.00	0.20	0.07	0.30	7.71	7.51	0.48	0.00	-
6333-106	Умеренно ожелезненная	28.62	45.19	1.11	1.82	0.18	1.29	0.28	0.38	1.94	1.17	0.80	7.70	7.26	0.46	0.94	-
3802	Импрегированная Мп	25.68	41.64	1.52	2.21	0.52	3.31	0.19	1.32	0.07	3.64	0.70	8.82	5.05	-	0.95	-
1007	Слабо фоссилизированная	27.60	40.05	0.14	1.35	0.00	1.23	1.10	0.00	2.08	0.06	2.46	13.37	5.35	6.60	1.41	1.33
250-КК	То же	20.01	35.81	1.26	2.47	0.33	10.23	0.00	3.48	0.76	0.00	2.78	11.00	8.44	-	2.18	1.58
1006	Умеренно фоссилизированная	29.52	46.92	0.09	1.29	0.19	1.20	0.15	0.27	2.20	0.00	0.60	7.18	5.81	1.12	5.08	2.66
217	То же	26.61	48.59	0.82	1.00	0.18	3.70	0.00	0.93	0.65	0.00	0.90	6.69	6.33	0.98	2.95	3.08
412-КМ	Слабо фоссилизированная черепная кость кита	25.60	48.57	1.54	0.53	0.12	1.60	0.15	0.54	1.09	0.00	0.70	5.00	8.80	1.68	3.83	1.39
351-К	То же	28.62	42.60	1.20	1.27	0.13	1.24	0.10	0.18	2.00	0.00	1.43	7.39	5.22	2.98	4.30	2.40
МК-3	Позвонок дельфина из майкопских глин	15.30	53.00	0.54	0.32	0.30	3.00	0.30	1.30	1.84	0.20	0.60	1.31	20.00	3.86	1.47	1.14
2046-12	Фосфатизированный копролит, голоцен	30.45	49.0	1.32	0.38	0.05	0.30	0.02	0.20	0.1	0.01	-	2.97	6.14	1.08	2.07	2.96
2048-8	Фосфоритовая конкреция, голоцен	29.97	48.7	1.51	0.22	0.05	0.20	0.02	0.20	0.1	0.01	-	3.31	6.36	0.17	1.95	3.19
412-Ф	То же, плиоцен	32.53	51.0	0.91	0.41	0.05	0.80	0.02	0.13	1.8	0.24	-	1.92	5.85	1.50	5.37	3.41
6349-1	Фосфатизированный известняк, поздний мел	23.00	550.4	0.29	1.3	0.36	1.62	0.044	0.60	0.41	0.13	-	-	10.17	0.22	-	-

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки (Å) и расчетное содержание карбонат-иона (%) в карбонат-апатитах изученных образцов

№ образца	Параметр "а"	Параметр "с"	СО ₃
Зубы рыб			
АК-1	9.395	6.875	0.62
2046-4	9.381	6.889	1.3
6333-31	9.385	6.884	1.06
6333-32	9.379	6.884	1.18
МК-2	9.385	6.886	1.13
Среднее	9.385	6.886	1.19
Дрейкантеры			
250-Д	9.367	6.885	1.42
250-ДФ	9.352	6.888	1.82
Среднее	9.360	6.886	1.62
Позвонки рыб			
250-ПР	9.355	6.886	1.69
412-П	9.348	6.882	1.69
Среднее	9.351	6.884	1.69
Мелкие кости рыб			
144-К	9.349	6.892	2.00
412-КР	9.328	6.889	2.29
Среднее	9.338	6.890	2.14
Крупные кости рыб			
1535	9.367	6.885	2.26
1529	9.352	6.889	2.46
Среднее	9.359	6.887	2.36
Слуховые кости китообразных			
6333-106 ^б	9.396	6.904	1.46
5159-1	9.390	6.906	1.63
3802	9.362	6.901	2.04
Среднее	9.383	9.904	1.71
Обломки реберных костей китообразных			
1007	9.372	6.889	1.46
250-КК	9.360	6.888	1.64
1006	9.339	6.895	2.27
217-К	9.332	6.894	2.41
Среднее	9.351	6.891	1.94
Крупные кости китообразных			
412-КМ	9.332	6.887	2.17
351-К	9.332	6.896	2.45
МК-3	9.349	6.894	2.07
Среднее	9.338	6.892	2.24
Раковины брахиопод (лингулат)			
DN 2	9.385	6.871	0.67
DN 1А	9.380	6.873	0.82
DN 3	9.379	6.871	0.78
Среднее	9.381	6.872	0.76
Фосфориты			
2046-12	9.322	6.887	2.36
2048-8	9.325	6.886	2.27
412-Ф	9.329	6.889	2.28
6349-1	9.329	6.900	2.66
Среднее	9.326	6.890	2.39

В правую часть графика, с величинами "а" больше 9.375 Å, попадают все изученные зубы акул, причем в нижнем правом углу оказались параметры апатита зубов живой акулы (АК-1) с максимальной величиной $a = 9.394 \text{ \AA}$ и минимальным для костного апатита значением $c = 6.875 \text{ \AA}$ (см. табл. 3). Зубы третичных акул со дна Тихого океана и из майкопских отложений группируются около величин $a = 9.379\text{--}9.385 \text{ \AA}$, при значениях $c = 6.883\text{--}6.888 \text{ \AA}$, показывая таким образом слабую тенденцию уменьшения "а" и увеличения "с" по сравнению с зубами живой акулы. Это отражает изменение структуры кристаллической решетки костного апатита в ходе фоссилизации и диагенеза, связанного с увеличением содержания в нем карбонат-иона (см. табл. 3).

Кости китообразных делятся четко на две группы по величинам параметров решетки апатита (см. табл. 3, рис. 2). Апатит слуховых костей китообразных характеризуется максимальными значениями параметра "с" (6.901–6.905 Å) и широкими вариациями величин "а" – от 9.361 Å (образец из пелагических глин Тихого океана, импрегнированный гидроксидами марганца) до максимального для костного апатита значения 9.396 Å (уверенно железненный образец с плато Манихики, Тихий океан). В образцах реберных и черепных костей китообразных отмечены еще более широкие вариации параметра "а", от величин, близких к измеренным в апатите океанских фосфоритов (9.331–9.332 Å) до 9.71 Å. При этом значения с меняются мало. Расчетные величины содержания карбонат-иона (1.46–2.04%, средняя 1.71%) в апатите слуховых костей значительно выше полученных для зубов акул, но обычно ниже, чем в апатите реберных и черепных костей китообразных (1.46–2.41%, средняя 1.94%).

Кости костистых рыб (*Teleosta*) располагаются в левой и средней части графика (см. рис. 2), приблизительно продолжая тренд уменьшения параметра "а" и возрастания параметра "с", выявленный для апатита зубов акул. В левом верхнем конце этого тренда, внутри поля фосфоритов находится точка мелких фоссилизированных костей рыб из зоны апвеллинга шельфа Намибии (412-КР) с минимальной величиной $a = 9.328 \text{ \AA}$, значением $c = 6.888 \text{ \AA}$ и высоким содержанием карбонат-иона (2.29%). На правом нижнем углу располагаются точки апатита нефоссилизированных дрейкантеров и черепной кости морского сома с шельфа Намибии ($a = 9.367 \text{ \AA}$, $c = 6.885 \text{ \AA}$). Рассчитанное содержание карбоната в апатите дрейкантеров низкое (1.42–1.82%), хотя несколько выше в их фоссилизированной разновидности. Для крупных костей рыб (череп морского сома и позвонка тунца) получены гораздо более высокие значения (2.26–2.46%).

Таким образом, несмотря на значительный разброс полученных величин, вырисовывается тренд уменьшения параметра “а” костного апатита от зубов живой акулы к фоссилизованным зубам третичных акул и далее от нефоссилизованных костей костистых рыб с шельфа Намибии к их фоссилизованным разностям. Апатит последних имеет параметр “а”, близкий к измеренному в некоторых фоссилизованных костях китообразных и в изученных образцах несkeletalных фосфоритов (9.321–9.328 Å, в среднем 9.325 Å). Вариации параметра “с” решетки большинства образцов skeletalных апатитов укладываются в узкие рамки 6.883–6.896 Å, за которые выходят лишь низкая величина (6.875 Å), измеренная в зубах живой акулы, и повышенные значения (более 6.9 Å), характерные для слуховых костей китообразных. Параметры решетки апатита субфоссильных фосфатных раковин лингулат [Немлихер, Калласте, 2002] образуют плотную группу в правом нижнем углу графика, в стороне от поля skeletalных апатитов, с большими значениями параметра “а” и малыми “с” (см. рис. 2).

Обратная линейная зависимость параметра “а” от расчетных величин содержания CO₃ в решетке skeletalных апатитов (рис. 3) определяется самой формулой расчета и слабым влиянием вариаций параметра “с” на полученные значения карбонат-иона. Однако обращает на себя внимание плотная группа точек в области малых значений параметра “а” (9.325–9.340 Å), а соответственно относительно высокого содержания карбонат-иона (2.2–2.5%) в левой верхней части графика и увеличение разброса данных в правой нижней части, куда попадают зубы акул, слуховые кости китообразных и фосфатные раковины лингулат.

Кристалличность апатитового компонента в исследованных пробах изменчива (табл. 4). Не для всех проб удалось получить удовлетворительные результаты путем применения вышеописанной методики. Но в целом как “свежие”, так и достаточно фоссилизованные skeletalные апатиты хорошо ею описываются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализы skeletalного апатита разных групп современных позвоночных [Nemliher et al., 1997] позволяют утверждать, что скелеты построены из F-ОН-карбонат-апатита с разным содержанием карбонат-иона. На этом фоне выясняется, что *post mortem* изменения skeletalного апатита приводят, прежде всего, к уменьшению величины параметра “а” по сравнению с исходным материалом (неизменным биоапатитом). Химически перекристаллизация минерала после смерти организма связано с уменьшением содержания ОН-иона, что завершается его переходом в франколитоподобный апатит. Скорость и масштабы таких из-

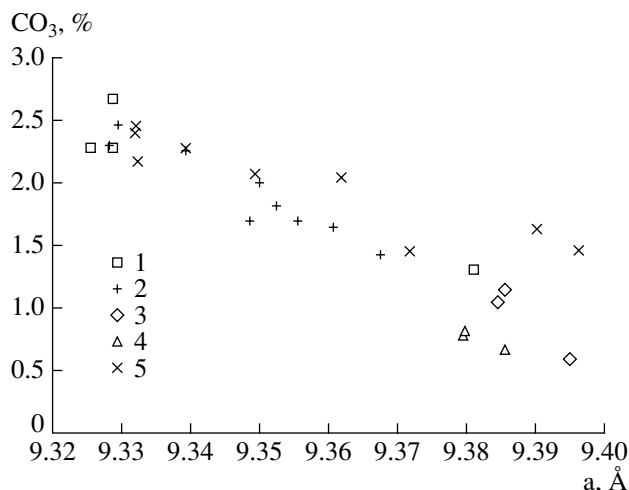


Рис. 3. Соотношение между параметром “а” кристаллической решетки и расчетным содержанием карбонат-иона в фосфате.

1 – фосфориты; 2 – кости рыб; 3 – зубы рыб; 4 – раковины брахиопод (лингулат); 5 – кости млекопитающих.

менений связаны, с одной стороны, с химическим составом исходного материала, а с другой – с плотностью костной ткани подвергающейся изменению. Известно [Nemliher et al., 1997], что скелет млекопитающих построен из апатита с параметром решетки “а” около 9.44 Å, тогда как эта величина равна примерно 9.40 Å в апатите зубов живой акулы. К тому же отолиты китов содержат меньше органического вещества, чем зубы акулы. Соответственно меньше и скорость преобразования их апатита. Таким образом мы объясняем показанное на рис. 2 распределение параметров решетки.

При разделении исследованного костного материала на несколько групп по морфологическим признакам и таксономической принадлежности выявляется заметное уменьшение параметра “а” по мере фоссильности костей, в то время как параметр “с” может оставаться неизменным или меняться в сторону как увеличения, так и уменьшения (рис. 4).

Параметры решетки апатита субфоссильной современной раковины брахиоподы рода *Disciniscia* [Немлихер, Калласте, 2002], при сравнении их с данными по другим современным лингулатам, позволяют предположить, что преобразования skeletalного апатита начинаются на субфоссильной стадии. Это можно рассматривать как предварительное условие сохранения скелета в ископаемом состоянии. По сравнению с другими skeletalными апатитами, апатит лингулат содержит меньше всего ОН-иона (наименьшие величины параметра решетки “а”), а значит логично предположить наиболее быстрое *post mortem* измене-

Таблица 4. Размер кристаллитов фосфатного минерала по направлениям $hk0$ (L а, Å) и 001 (L с, Å) и величина деформации кристаллической решетки

Образец	L а	L с	L а/L с	$(\Delta d/d)_{hk0}$	$(\Delta d/d)_{001}$	$(\Delta d/d)_{hk0}/(\Delta d/d)_{001}$
Зубы рыб						
АК-1	2232	333	0.149	0.006	0.003	1.933
6333-31	799	3115	3.897	0.004	0.003	1.059
2046-11	132	121	0.922	0.065	0.008	7.924
МК-2	–	–	–	0.012	0.001	8.042
Дрейкантеры						
250-Д	601	1074	1.788	0.002	0.001	1.788
250-ДФ	254	609	2.068	0.009	0.004	2.184
Позвонки рыб						
250-ПР	139	360	2.596	0.000	0.000	1.056
412-П	254	359	1.415	0.016	0.012	1.340
Мелкие кости рыб						
144-К	168	224	1.338	0.005	0.000	11.339
412-КР	877	1883	2.147	0.012	0.006	2.179
Слуховые кости китообразных						
6333-106	873	546	0.625	0.003	0.002	2.758
5159-1	855	1370	1.603	0.005	0.004	1.797
3802	525	518	0.987	0.004	0.004	1.194
Обломки реберных костей китообразных						
1007	–	–	–	0.021	0.005	4.047
250-КК	206	179	0.869	0.013	0.000	40.935
1006	391	469	1.201	0.010	0.005	2.147
217-К	1681	315	0.188	0.009	0.003	2.776
Крупные кости китообразных						
412-КМ	13699	1248	0.091	0.015	0.005	2.758
351-К	225	339	1.509	0.010	0.005	1.928
Брахиоподы						
DN 2	1186	372	0.313	0.013	0.001	20.000
DN 1А	276	326	1.179	0.009	0.000	22.886
DN 3	250	615	2.458	0.005	0.004	1.238
Фосфориты						
2046-12	536	617	1.152	0.003	0.001	2.644
412-Ф	282	1009	3.582	0.004	0.004	1.024

Примечание. Прочерк – не определено.

ние скелетного апатита лингулат по сравнению с другими таксонами, секретирующими биоапатит.

На рис. 4 показано, что при больших сериях проб (костистые рыбы и млекопитающие) в пределах группы проявляется индивидуальный тренд зависимости параметра “а” от содержания карбонат-иона. Мы интерпретируем это как частичное сохранение первичного (таксоноспецифического) химического состава в ходе фоссилизации. Следовательно, можно предположить, что несмо-

тря на различие скорости фоссилизации, апатит первично биогенного происхождения сохраняет некоторые узнаваемые первичные свойства своей решетки.

Основываясь на вышеприведенном, мы рассматриваем изученные здесь пробы скелетных фрагментов как уже предварительно “франколитизированный” материал, находящийся на разных стадиях диагенеза. Отличие параметров решетки апатита от предполагаемых величин пер-

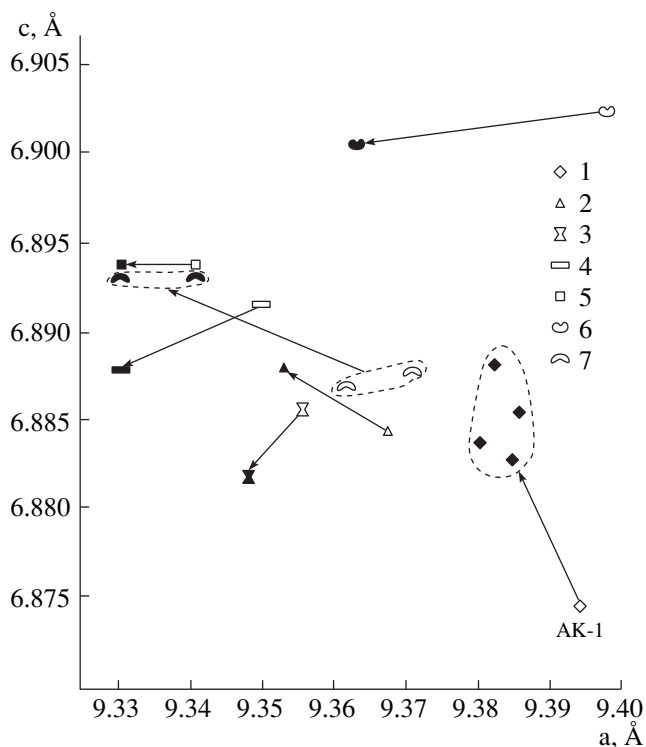


Рис. 4. Параметры кристаллической решетки апатита в группах образцов в зависимости от степени фоссилизации.
 1–5 – кости рыб: 1 – зубы рыб, 2 – дрейкантеры, 3 – позвонки, 4 – мелкие кости, 5 – крупные кости; 6–7 – кости китообразных: 6 – слуховые кости, 7 – ребра.
 Незалитые знаки – относительно свежие кости, залитые – фоссилизированные.

вичного материала выражает в подобных случаях интенсивность диагенетических изменений.

При сравнении апатитов мел-палеогеновых фосфоритов подводных гор [Murdmaa et al., 1995] и голоценовых фосфатных стяжений и копролитов из зоны апвеллинга (данные настоящего исследования), оказалось, что первые отличаются более высокими значениями параметра “с” (см. рис. 2) и лучшей окристаллизованностью. Скорее всего эти различия связаны с разным механизмом их формирования и степенью диагенетического преобразования. Метасоматические фосфориты подводных гор, образованные путем замещения биогенных известняков фторапатитом в окислительной обстановке пелагической области океана, представляют собой конечный продукт диагенеза. В отличие от них молодые фосфориты из зоны апвеллинга формируются в бактериально активной восстановительной среде обогащенных органическим веществом диатомовых илов и находятся на ранней стадии диагенеза [Батулин, 1978]. В то же время оба типа несkeletalных фосфоритов характеризуются малыми величинами

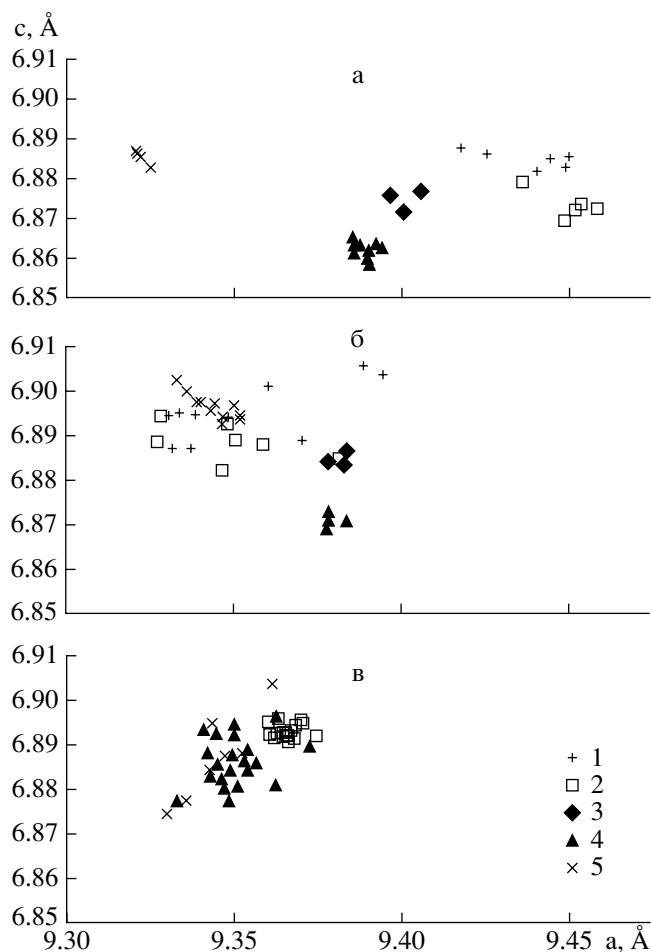


Рис. 5. Изменение параметров решетки апатита во времени для фосфатов различного генезиса.
 а – современные кости и фосфориты из зон апвеллинга; б – кайнозойские ископаемые кости и фосфориты; в – палеозойские раковинные и желваковые фосфориты и остатки рыб.
 1 – кости млекопитающих; 2 – кости рыб; 3 – зубы рыб; 4 – раковины лингулат; 5 – фосфориты зон апвеллинга.

параметра “а” (см. рис. 2) и содержания карбоната в решетке апатита (см. рис. 3).

Данные об изменениях величин параметров кристаллической решетки апатитов с геологическим возрастом, в какой-то мере отражающие степень диагенетических изменений, сведены на рис. 5. На рис. 5а показаны свойства скелетного апатита современных животных в сравнении со свойствами голоценового апатита из зоны апвеллинга. На рис. 5б нанесены параметры решетки кайнозойских фоссилий и фосфоритов (по данным настоящей работы). Рис. 5в демонстрирует данные по палеозойским ракушечным фосфоритам, различным рыбам и желваковым фосфоритам [Nemliher, Puura, 1996; Nemliher et al., 1996]. Из рисунка следует, что в ходе диагенеза скелетного

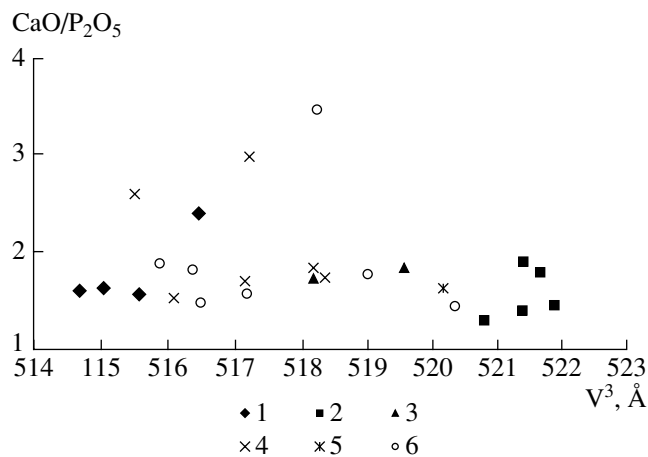


Рис. 6. Зависимость объема элементарной ячейки (V) от отношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ в изученных апатитах. 1 – фосфориты; 2 – зубы рыб; 3 – дрейкантеры; 4 – кости рыб; 5 – отолиты китов; 6 – кости китов.

апатита величина параметра “а” существенно уменьшается. В конечном счете апатит достигает стабильного состояния, превращаясь из карбонат-фторапатита в фторапатит с очень малым содержанием карбонат-иона (см. рис. 5в). Этот процесс связан, скорее всего, с интенсивностью диагенеза и катагенеза, а не прямо с фактором возраста.

Таким образом, наши исследования подтверждают, что в ходе диагенетических изменений скелетного апатита параметр “а” его кристаллической решетки закономерно уменьшается. Причиной считают замещение ОН-иона даллитоподобного биоапатита костной ткани (или раковин) живых организмов фтор-ионом, а ортофосфат-иона карбонат-ионом [Lucas, Prevôt, 1991]. Однако попытки построить на основе изменений параметров решетки изоморфный ряд скелетных апатитов от даллита до франколита привели к выводу, что плавные переходы между этими фазами отсутствуют. Если теоретическое предположение о скачкообразном изменении структуры кристаллической решетки скелетных апатитов соответствует природным процессам, то требуют объяснения как большой разброс значений параметров решетки изученных нами скелетных апатитов, так и наличие индивидуальных трендов их изменения в ходе фоссилизации разных групп костных остатков (см. рис. 2, 5).

Для сопоставления данных о параметрах решетки с характеристиками химического состава скелетных и нескелетных апатитов мы воспользовались расчетной величиной объема элементарной ячейки (V), учитывающего вариации обоих параметров одновременно. Из предшествовавших исследований известно, что величины параметров кристаллической решетки апатита

представляют собой интегральную функцию не только его химического состава [McConnell, 1973], но и расположения ионов в кристаллической решетке [Elliott, 1994]. Величины обоих параметров решетки апатита можно представить в виде объема элементарной ячейки гексагональной сингонии: $V = 0,86a^2c$. Тем самым удается свести изменчивость кристаллической решетки к вариациям одного параметра, который удобно сравнивать с химическим составом.

Как показывает рис. 6, значения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ не связаны с объемом элементарной ячейки. В большинстве проб величина этого отношения находится в пределах 1.2–2, при предельных вариациях V . Только в четырех пробах величины отношения выше 2.0 (максимально до 3.45 в слуховой кости кита из майкопских отложений), по-видимому, из-за присутствия примеси вмещающих осадков, о чем свидетельствует пониженное содержание фосфора в этих пробах. Максимальные величины объема элементарной ячейки характерны для апатита зубов акул, минимальные – для нескелетных фосфоритов. При этом соотношение $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ в изученных фосфоритах хорошо согласуется с опубликованными данными [Bremner, Rogers, 1990 и др.].

Кристаллохимия карбонат-апатитов и ее связь с кристаллографическими константами изучаются уже давно [McClellan, Lehr, 1969]. Если считать причиной изменения параметров решетки замещение фосфат-иона карбонат-ионом, то согласуемся в литературе данным [McConnell, 1973], карбонат-фторапатиты должны были бы гораздо более резко менять свой состав в пределах приведенного на рис. 6 диапазона вариации объема элементарной ячейки. Более того, основываясь на ранее опубликованных данных [Gulbrandsen et al., 1984; Nathan, 1984], можно считать, что замещение карбонат-ионом позиции ортофосфат-иона в кристаллической решетке апатита приводит к уменьшению доли Са в стехиометрическом отношении $\text{Ca}/\text{P} = 10/6$, и последнего с содержанием CO_3 в уравненной пропорции.

Подобная зависимость должна была бы выражаться подъемом тренда в сторону увеличения V на рис. 6, на самом же деле мы наблюдаем скорее обратную картину.

Тем не менее ясно, что соотношение $\text{Ca}/\text{P} < 10/6$ соблюдается лишь в апатитах типа франколита, в отличие от разностей, содержащих ОН-ион. Кроме того, в последнее время получены свидетельства о двойной позиции CO_3 в апатите [Elliott, 1994].

Таким образом, мы объясняем большой разброс данных на рис. 6 как результат влияния трех факторов: а) положительная корреляция Ca/P и V в апатите фосфоритов; б) появление Са-содержащих примесей в ходе диагенеза; в) проявление от-

рицательной связи между параметрами в ходе *post mortem* изменения биоапатитов.

График зависимости объема элементарной ячейки от содержания фтора в изученных образцах демонстрирует отчетливый обратный тренд (рис. 7), хотя и при значительном разбросе данных. Поскольку диффрактометрия не выявила присутствия флюорита ни в одной из изученных проб, то мы можем утверждать, что весь определенный в них фтор входит в решетку апатита. Уменьшение *V* с увеличением содержания фтора можно, следовательно, объяснить удалением из решетки скелетного апатита ОН-иона и занятием его позиции фтор-ионом, т.е. переходом от даллитоподобного гидроксил-фторапатита к франколитоподобному карбонат-фторапатиту.

В правом нижнем конце этого тренда расположены точки зубов рыб, в том числе зубов живой акулы, с максимальной величиной *V* и минимальным содержанием фтора. Зубы живой акулы можно рассматривать как пример исходного даллитоподобного скелетного апатита, не затронутого “франколитизацией”. Подобно отношению Са/Р (см. рис. 6) на левом конце тренда расположены точки апатита фосфоритов с максимальным содержанием фтора и минимальным объемом элементарной ячейки решетки. Эти результаты согласуются с данными из работы [Dahm, Risness, 1999], где объясняется разница содержания и положения ионов ОН и фтора в эмалиде зубов акулы и в апатите фосфоритов. Напомним, что в зубах живой акулы определены высокое содержание H_2O^- (см. табл. 2) и минимальное для всего набора проб содержание карбонат-иона (см. табл. 3).

К точкам фосфоритов приближаются апатиты фоссилизированных костей китообразных и крупных костей рыб, отличающиеся также нулевыми значениями содержания конституционной воды (т.е. гидроксил-иона). Между крайними значениями располагается поле промежуточных величин объема элементарной ячейки с содержанием фтора 1–2%, характеризующих большинство образцов костей рыб и китообразных.

Следует иметь в виду, что стехиометрически апатит должен содержать 2 мол. % (ОН + F + Cl). Поэтому мы интерпретируем апатиты с низким содержанием фтора как разности, содержащие повышенное количество ОН-иона. Отсутствие четкой отрицательной корреляции между содержанием конституционной воды и фтора (см. табл. 2), по-видимому, объясняется трудностями определения содержания ОН-иона, связанного в решетке апатита, традиционным химическим методом.

В пользу приведенной интерпретации свидетельствует то, что занятие ОН-ионом позиции дополнительного аниона вызывает заметный рост параметра “а”, что хорошо видно на рис. 3 и 7. По-

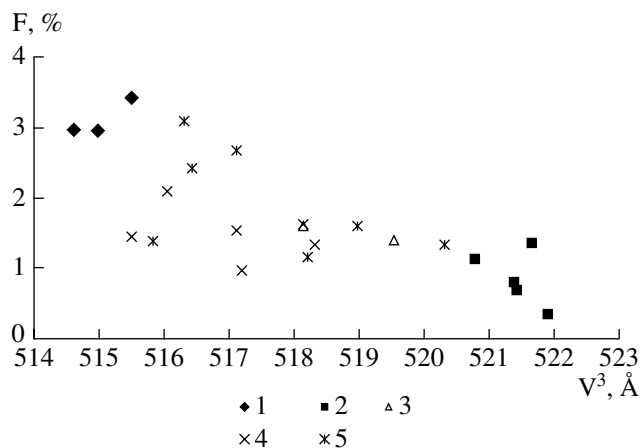


Рис. 7. Зависимость объема элементарной ячейки (*V*) от содержания фтора в изученных образцах. 1 – фосфориты; 2 – зубы рыб; 3 – дрейкантеры; 4 – кости рыб; 5 – кости китов.

этому мы считаем, что содержание фтора в решетке апатита характеризует наилучшим образом степень диагенетических изменений биоапатитов.

Принимая гипотезу об отсутствии промежуточных фаз между даллитом и франколитом, мы предполагаем на основании полученных данных, что процесс “франколитизации” скелетных апатитов представляет собой не метасоматическое замещение одной минеральной фазы другой, а перекристаллизацию, в ходе которой решетка даллитоподобного гидроксил-апатита разрушается, а на ее месте формируется изоморфный ряд франколитоподобных карбонат-фторапатитов. Промежуточные величины параметров решетки, а также содержания карбонат-иона и фтора отражают при такой интерпретации одновременное присутствие обеих фаз. Описанные выше тренды выражают, следовательно, возрастание доли франколитоподобного апатита за счет уменьшения количества даллитоподобной разности.

В результате перекристаллизации скелетных апатитов в ходе фоссилизации (диагенеза) в поровом пространстве костных остатков осаждается разность апатита с меньшим содержанием ОН-иона (а значит, по стехиометрическим соображениям, большим количеством фтора). Имея в виду, что первичные скелетные апатиты сложены крайне мелкими элементарными кристаллитами, которые по крайней мере при жизни организма изолированы друг от друга пленкой органического вещества, мы считаем, что перекристаллизация происходит небольшими блоками. Следовательно, измеряя порошковым диффрактометрическим методом среднее содержание деформаций в пробе, состоящем из большого количества дифрагирующих кристаллитов, мы получаем в итоге

рассеянную картину (см. табл. 4). То же относится к измерениям параметров решетки (см. рис. 2).

Мы предполагаем, что быстрые *post mortem* изменения в составе скелетного минерала (например соотношения P, OH, CO₃, Ca/P) приводят к изменениям пространственной группы и поэтому формулы, описывающие гексагональную сингонию, здесь неприменимы. Исходя из сказанного, к некоторым цифрам, приведенным в табл. 4, следует относиться с осторожностью. Так, кристалличность минерала, состоящего из кристаллитов размером в несколько тысяч Å, теоретически не должна отличаться от таковой кварца.

Фосфатный компонент современных скелетов всегда построен из призматических кристаллов, тогда как габитус элементарных кристаллитов преобразованных биоапатитов случаен. У современных ("свежих") скелетных апатитов (зубов) можно также, по размеру и форме элементарных кристаллитов, отличить эмаль от дентина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные геохимические и минералогические исследования широкого набора образцов костных остатков рыб и морских млекопитающих из разных районов Мирового океана в возрастном диапазоне от современных (включая зубы живой акулы) до миоценовых позволяют сделать некоторые выводы о специфике изменения биоапатитов в ходе фоссилизации и диагенеза.

Минеральный компонент, возникающий в процессе биоминерализации костных тканей (а также фосфатных раковин лингулат), представлен F-OH-CO₃ апатитом, который в момент своего образования в живом организме находится в динамическом равновесии с термодинамическими условиями, существующими в создавшем его организме. Новообразованная биоминеральная фаза состоит из кристаллитов, таксоноспецифических по форме, размеру и деформированности. Ее формирование контролируется нелинейными законами биогеохимических реакций, отличающихся от линейных законов равновесной термодинамики, определяющих формирование и диагенетические преобразования карбонат-фтороапатита фосфоритов, находящегося в равновесии с термодинамическими условиями окружающей среды (придонных или иловых вод).

Приведенные в настоящей работе данные показывают, что возникающие при перекристаллизации *post mortem* скелетного апатита минералогические различия не построены из исходных кристаллитов биоапатита. Отсюда можно сделать вывод, что при преобразовании ионного состава (параметров решетки) сингенетического скелетного вещества имеют место также изменения габитуса кристаллов и дефектности решетки. От-

клонения от гексагональности, выраженные в большой дисперсии параметров решетки и ее дефектности, свидетельствуют о метастабильности минеральной фазы биоапатита. Отсюда следует, что обладающие этим дефектом скелетные апатиты находятся на незавершенной стадии перекристаллизации, в термодинамически неравновесных условиях (в системе раствор–твердая фаза).

После смерти организма исчезают термодинамические условия, существовавшие в живых тканях и поддерживавшие метастабильное состояние даллитоподобного биоапатита за счет энергии живого вещества. В результате приспособления к новым условиям среды начинают меняться показатели, характеризующие биоапатиты: химический состав, кристаллографические параметры, размер кристаллитов, деформированность решетки. Скорость установления равновесия зависит от среды диагенеза и от типа ткани, подвергающейся фоссилизации, точнее от соотношения минеральной (апатитовой) и органической составляющей в ней. В костных тканях с наиболее низким содержанием органического вещества (в зубах рыб) процесс франколитизации биоапатита протекает медленно и даже миоценовые зубы сохраняют характеристики первичных даллитоподобных биоапатитов. Возможно, что замедление процесса связано также с большей плотностью зубов по сравнению с пористыми костями, что препятствует проникновению реагирующего раствора (придонной или иловой воды) к микроне реакции преобразования биоапатита.

Изменение химического состава биоапатита происходит путем перекристаллизации *in situ*, причем новообразованная разность апатита не содержит гидроксил-иона. В зависимости от скорости и масштабов процесса в (суб)фоссильном костном материале сохраняется в течение какого-то времени мозаичный минеральный состав с одновременным присутствием двух фаз апатита. Отсутствие плавного перехода даллит → франколит может означать, что фоссилизация представляет собой скачкообразный (ступенчатый) нелинейный процесс, связанный со снятием биогеоэнергетического эффекта, т.е. с переходом апатита из живого вещества в биокосное в понимании В.И. Вернадского. Конечным продуктом процесса является фтороапатит с высоким содержанием карбонат-иона. Дальнейшее развитие скелетного апатита в ходе позднего диагенеза протекает аналогично изменению апатита фосфоритов в направлении образования фтороапатита.

Проведение данной работы было поддержано грантом № 5275 ESF.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Батурин Г.Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 230 с.

- Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1978.
- Коченов А.В., Столяров А.С.* Проблема генезиса марганцевых и ураново-редкоземельных руд в майкопской формации // Литология и полез. ископаемые. 1996. № 2. С. 182–195.
- Немлихер Ю.Г., Калласте Т.Э.* Вторичные изменения апатита раковин *Discinisca tenuis* из Людерица (Намбия) // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 1. С. 21–27.
- Шарков А.А.* Особенности строения и условия формирования органогенно-фосфатных месторождений урана и редких земель Южного Мангышлака // Литология и полез. ископаемые. 2000. № 3. С. 290–307.
- Bremner J.M.* Concretionary phosphorite from SW Africa // J. Geol. Soc. London. 1980. V. 137. P. 773–786.
- Bremner J.M., Rogers J.* Phosphorite deposits on the Namibian continental shelf / Eds Burnett W.C., Riggs S.R. Phosphate deposits of the world. III Neogene to modern phosphorites // Cambridge, N.Y., Port Chester, Melbourne, Sydney: Cambridge Univ. Press, 1990. P. 143–152.
- Dahm S., Risnes S.* A comparative study of Hydroxide and Carbonate adsorption bands in spectra of shark enameloid, shark dentin, and a geological apatite // Calcif. Tissue Int. 1999. V. 65. P. 459–465.
- Elliott J.C.* Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Studies in Inorganic Chemistry 18. Amsterdam, London, N.Y., Tokyo: Elsevier, 1994. 389 p.
- Gulbrandsen R.A.* Relation of carbon dioxide content of apatite of the Phosphoria Formation to regional facies // US Geol. Surv. Prof. Pap. 1970. № 700B. P. B9–B13.
- Gulbrandsen R.A., Robertson C.E., Neil S.T.* Time and crystallization of apatite in seawater // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 213–218.
- Lucas J., Prevôt L.* Phosphates and fossil preservation / Eds Allison P.A., Briggs D.E.G. Taphonomy: Releasing the data locked in the fossil record. N.Y., London: Plenum Press, 1991. P. 389–409.
- McClellan G.H., Lehr J.R.* Crystal chemical investigation of natural apatites // Amer. Miner. 1969. V. 54. P. 1374–1391.
- McConnell D.* Apatite – its crystal chemistry, mineralogy, utilization, and geologic and biologic occurrences. Wien etc.: Springer-Verlag, 1973. 111 p.
- Murdmaa I., Nemliher J., Bogdanova O. et al.* Ferromanganese and phosphatic hardgrounds on the Western Pacific guyots drilled during Legs 143 and 144 // Proc. ODP. Sci. Res. 1995. V. 144. P. 413–428.
- Nathan Y.* The mineralogy and geochemistry of phosphorites / Eds Nriagu J.O., Moore P.B. Phosphate minerals. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1984. P. 275–290.
- Nemliher J., Laas T., Kallaste T., Puura I.* Mineral composition of the dermal skeleton of Devonian fishes from Estonia // Proc. Eston. Acad. Sci. Geology. 1996. V. 45. P. 203–215.
- Nemliher J., Kallaste T., Puura I.* Hydroxyapatite varieties in Recent fish scales // Proc. Eston. Acad. Sci. Geology. 1997. V. 4. P. 187–196.
- Nemliher J., Puura I.* Shell mineralogy of lingulate brachiopods from the east Baltic Cambrian-Ordovician “*Obolus* phosphate” // WOGOGOB Symp. Geol. Surv. of Denmark and Greenland. 1996. Rep. № 98. P. 79–89.
- Nriagu J.O.* Phosphate minerals: their properties and general modes of occurrence / Eds. Nriagu J.O., Moore P.B. Phosphate minerals. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1984. P. 8–107.
- Schuffert J.D., Kastner M., Emanuele D., Jahnke R.A.* Carbonate-ion substitution in francolite: a new equation // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. P. 2323–2328.