

ДУНКАН МАК-КОННЕЛЬ

## НЕКОТОРЫЕ ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В АПАТИТЕ

(Представлено академиком А. Е. Ферманом 15 VIII 1939)

Н. В. Беловым<sup>(1)</sup> предложена весьма интересная концепция строения карбонатных апатитов, которую можно рассматривать как модификацию гипотезы, развитой автором настоящей статьи совместно с Грунером<sup>(2, 3)</sup>. В статье Белова затронуты большое число подробностей, но наиболее кардинальным является оспаривание возможности замещения кальция углеродом в структуре апатита. Мы постараемся рассмотреть этот вопрос на основании имеющихся экспериментальных данных.

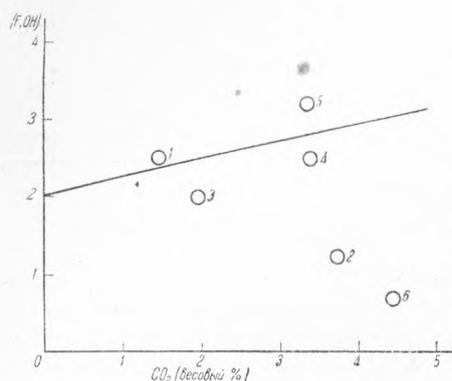
Можно высказать сожаление, что Беловым не рассмотрены результаты экспериментального изучения группы апатита, тем не менее его статья содержит некоторые ценные умозрительные заключения в отношении этой структуры. Он показывает, что можно представить себе структуру, в которой происходит деформация тетраэдров, допускающая образование групп  $\text{CO}_3$  (с треугольной конфигурацией), в которой каждая  $\text{CO}_3$  более или менее слабо ассоциируется с ионом или  $\text{OH}$ , причем последний замещает четвертую вершину деформированного тетраэдра  $\text{O}_3\text{-C-}$  ( $\text{F}$ ,  $\text{OH}$ ). В этой последней формуле короткая черточка обозначает более тесную связь между  $\text{C}$  и тремя ионами  $\text{O}$ , тогда как длинная черточка указывает на меньшую связь между  $\text{C}$  и  $\text{F}$  или  $\text{OH}$ .

На первый взгляд эта гипотеза имеет много привлекательных сторон, однако она содержит и несколько уязвимых мест, что я и попытаюсь показать в этой статье. Во всяком случае предположение Белова не изменяет развитой Грунером и мною гипотезы замещения фосфора углеродом, она лишь требует, чтобы одна из вершин группы  $\text{CO}_4$  содержала  $\text{F}$  или  $\text{OH}$ , а не  $\text{O}$ . Я считаю возможным согласиться с этим, поскольку нами ранее не ставилось обязательного требования о симметричности группы  $\text{CO}_4$ , если только расположение последней в решетке таково, что удовлетворяется требование пространственной группы  $\text{C}_{6h}^2$ .

Исходя из теоретических соображений Белов объясняет вероятность формулы, ранее предложенной Старинкевич-Борнеман<sup>(4)</sup>,  $\text{Ca}_5\text{C}_3\text{O}_9(\text{F}, \text{OH})_4$ , однако он не делает никаких попыток подтвердить эту формулу при помощи анализов карбонатных апатитов. Несомненно однако, что окончательное решение в пользу какой-либо гипотезы или, наоборот, отказ от нее должны основываться на том, насколько она соответствует экспериментальным данным. Предлагаемая формула, если бы она действительно соответствовала экспериментальным данным, была бы очень хорошей формулой, поскольку в ней нет запятых внутри скобок и она более проста и во всех других отношениях, чем та формула, которая была первоначально предложена Грунером и мною. Поэтому здесь специально стоит рассмотреть те требования, которые предъявляет формула Борнеман.

Для того чтобы получить желательную конфигурацию  $\text{O}_3\text{-C-}$  ( $\text{F}$ ,  $\text{OH}$ ) на каждый деформированный или разложившийся тетраэдр с атомом  $\text{C}$ , мы должны иметь соответственный ион  $\text{F}$  или группу  $\text{OH}$ . Легко видеть,

что это не имеет места, например, в отношении изученного автором далита<sup>(5)</sup>, в котором мы имеем всего лишь 0.657 иона  $F+OH+Cl$



Фиг. 1. Сравнение количеств  $CO_2$  и  $(F, OH)$  в карбонатных апатитах по анализам: 1) Y. V. Morachevsky (9), 2) E. Y. Rode (9), 3) H. CG. Vincent (6), 4) E. B. Sandell (7), 5) R. B. Ellestad (2), 6) Ledoux and CO (5)

ных примеров отличается от единицы не более чем на 2—3%. Таким образом, во всех приведенных случаях количество ионов  $F+OH+Cl$  меньше того количества, которое требуется соответственным количеством ионов  $C$ , за исключением одного случая, когда первая цифра значительно превышает вторую. Пока достаточно будет констатировать, что не существует простых соотношений между количествами  $C$  и  $F+OH$ , хотя этого не должно было бы быть, если исходить из формулы Борнеман для соответствующего конечного члена изоморфного ряда.

Формула, ранее предложенная Грунером и мною, не требует какого-либо определенного соотношения между количествами  $C$  и  $F+OH$ , и действительно данные анализов карбонатных апатитов не дают оснований предположить наличие какой-либо зависимости между этими величинами. На фиг. 1 мы представили шесть новейших и наиболее полных анализов из известных в литературе. По оси абсцисс дано процентное содержание  $CO_2$  и по оси ординат суммарное количество ионов  $F+OH+Cl$ . Даны непосредственно аналитические цифры, не умноженные ни на какие нормирующие множители. Прямой линией даются те значения  $F+OH$ , которые мы должны были бы иметь, приняв формулу Борнеман, т. е. в этом случае количества  $F+OH$  должны быть прямо пропорциональны количеству ионов  $C$ . Ничего подобного мы не имеем из цифр анализов, что и позволяет нам сделать вывод, что формула Борнеман не удовлетворяет эксперименту даже и приблизительно.

За последние несколько десятилетий мы имеем целый ряд биохимических работ, в которых даны отношения  $Ca/P$  для большого числа анализов зубов и костей. Возможно, что эти данные помогут выяснению изучаемого нами вопроса. Это тем более вероятно, что возможность замещения кальция углеродом должна отражаться на отношении  $Ca/P$ . Остается только принять этот критерий и объяснить его. Увеличения отношения  $Ca/P$  выше теоретического 1.667 мы можем ожидать в следующих двух случаях: 1) если количество  $P$  будет уменьшаться за счет замещения положений  $P$  атомами  $C$  и 2) если вообще число обоих сортов атомов  $Ca$  и  $P$  будет уменьшаться за счет замены их атомами  $C$ , но преиму-

во всего лишь 0.990 иона  $C$ . Наоборот, во франколите<sup>(2)</sup> мы имеем 3.168  $F+OH$  на всего лишь 0.765 иона  $C$ . Во франколите, проанализированном Венсаном<sup>(6)</sup>, на 2.013 иона  $F+OH$  мы имеем 0.462 иона  $C$ , и наконец во франколите, проанализированном Санделлем<sup>(7)</sup>, мы имеем 2.50 иона  $F+OH$  на 0.78 иона  $C$ . Во всех приведенных примерах нужно, конечно, вычесть 2 иона фтора, необходимые для того, чтобы заместить те положения, которые в апатите нормально замещаются фтором. Должно иметь также в виду, что приведенные цифры очень немного меняются за счет применяемых нормирующих множителей. Их соответствие остается одинаковым, независимо от нормирующего множителя, а сам нормирующий множитель в большей части приведен-

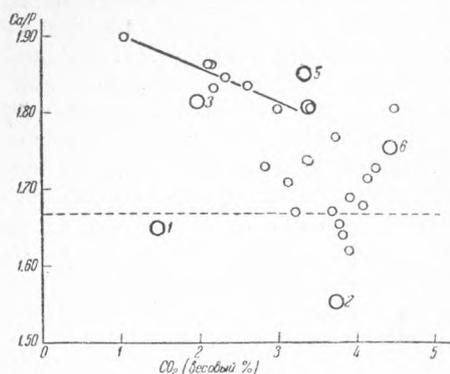
щественно будет замещаться Р. Уменьшение отношения Са/Р (ниже теоретического значения) мы можем ожидать также в двух случаях: 1) если атомы С будут замещать Са в большем количестве, чем то имеет место в отношении Р, и 2) в том случае, если в анализах почему-либо не принят во внимание какой-либо другой металлический ион, например Na. Последний случай может иметь место при рассмотрении данных неполного анализа, в котором пропущены другие металлы кроме основных. Клемент<sup>(8)</sup> дает результаты определения Са, Mg, Na, К, Р и СО<sub>2</sub> для большого числа карбонатных апатитов органического происхождения. Эти данные, безусловно, должны быть использованы, так как они охватывают большую часть всех анализов карбонатных апатитов вообще. Поэтому они были использованы нами несмотря на то, что мы отдавали себе ясный отчет в желательности исходить из минеральных анализов. Однако новых данных минеральных анализов для апатитов с высоким содержанием СО<sub>2</sub> очень мало. На фиг. 2 по оси абсцисс дано содержание СО<sub>2</sub>, по оси же ординат мы имеем отношения Са/Р.

В большей части случаев значения Са/Р выше теоретического значения (показанного пунктирной прямой), но в некоторых случаях соответствующие значения ниже теоретического. Мелкими кружками даны результаты анализа материалов органического происхождения. В эти цифры поправки на содержание Mg, Na и К не внесены, поскольку эти компоненты определялись не во всех случаях, и все анализы были отнесены к одним и тем же исходным величинам. Однако то, что приводимые величины остаются неисправленными, не так важно, как можно было ожидать, ввиду того, что во всех этих веществах нет очень сильно выраженных вариаций в отношении Mg, Na и К. Мы даем также минеральные анализы для 6 образцов апатитов. Эти последние анализы пересчитаны согласно вышеуказанному, однако углерод был умышленно опущен, поскольку мы считаем, что именно он является тем уравнивающим элементом, который приводит каждый раз к нужному соотношению 1.667, за счет своей способности замещать в структуре как положения Са, так и Р, в зависимости от требований электростатической нейтральности. Редкоземельные элементы, щелочные, щелочноземельные, а также закисное железо, приняты замещающими положения Са, тогда как алюминий и окисное железо приняты замещающими Р. Мы сознательно не приняли во внимание анализов с большим содержанием SiO<sub>2</sub> или SO<sub>3</sub> как анализов, требующих слишком значительных поправок на Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.

В ряде анализов Вишперта, воспроизведенных у Клемента<sup>(8)</sup>, характерно уменьшение отношения Са/Р с увеличением содержания СО<sub>2</sub>, и соответствующие точки соединены прямой линией. Направление этой прямой как раз обратно тому, которого мы должны были бы ожидать, исходя из допущения замещения атомами С лишь положений Р.

Фиг. 2 также показывает, что в двух минеральных анализах мы имеем отношение Са/Р, меньшее теоретического, и с тем же явлением мы сталкиваемся и в нескольких анализах вещества органического происхождения. Приведенные точки построены на основании анализов, приводимых А. К. Болдыревым<sup>(9)</sup>. Эта особенность не может быть объяснена допущением Борнеман, поскольку формулы последней не допускают возможности уменьшения числа Са до значений, меньших 10, или увеличения числа Р свыше 6. Это было бы справедливым при условии, что все позиции Са в решетке замещены. Определения удельного веса говорят в пользу подобного заключения. Однако если принять допущение автора настоящей статьи, то ясно, что мы не будем иметь никаких органичений в отношении значений Са/Р и поэтому значения, как большие, так и меньшие, теоретической величины не будут несоответствием.

Защищаемая автором гипотеза является результатом тщательного рассмотрения данных почти всех опубликованных анализов карбонатных апатитов. Гипотеза эта была предложена на основании аналитических цифр, а не из теоретических соображений. Тем не менее она проверена на основании имеющихся определений структуры апатита и мы не нашли ее противоречащей этим данным.

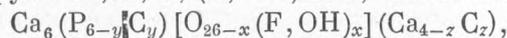


Фиг. 2. Сравнение количеств  $\text{CO}_2$  и отношений Ca/P в зубах и костях, а также в шести минеральных апатитах фиг. 1

Белов разбирает возможность замещения кальция углеродом, пользуясь моделью из паулинговских полиэдров, причем рассматривает несколько возможностей. Его заключения были разобраны автором с помощью структурной модели апатита, в которой соотношения выступают еще более четко, чем на диаграмме Белова. Действительно, в некоторых случаях мы при этом имеем некоторое местное

увеличение концентрации положительных зарядов, возле тех тригональных призм, внутри которых происходит замещение кальция углеродом. Однако такие местные увеличения электростатических зарядов неизбежны в дефектных структурах, и наличие их в данном случае вряд ли должно вызывать большее недоумение, чем в других случаях. Поскольку мы имеем значительное число доказательств в пользу той части нашего первоначального допущения, которая постулирует возможность замещения кальция углеродом, и не имеем прямых доказательств невозможности такого замещения, то можно допустить, что этот способ изоморфного замещения действительно имеет место. Разберемся поэтому в той формуле, которая должна быть написана, исходя из этого допущения.

Самый общий тип формулы, в котором в качестве единственных компонентов фигурируют Ca, P, C, (F, OH) и O, может быть написана так:



причем  $x \leq 8$ ,  $y \leq 6$ ,  $z \leq 4$ ;  $x \geq 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z \geq 0$ .

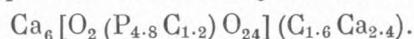
Верхние пределы  $y$  и  $z$  определяются условиями симметрии в структуре апатита. Верхний предел  $x$  мы получаем из условия, что все положения P, но не Ca, заняты C, причем сохраняется электронейтральность. Условия устойчивости накладывают дальнейшие ограничения, однако более точных пределов действия этих сил мы не можем установить, поскольку в нашем распоряжении в настоящее время слишком мало аналитических данных.

Выбирая из общей формулы те частные ее случаи, которые отвечают рациональным подстрочным цифрам, мы можем написать 23 вариации общей формулы. Мы приводим некоторые из них в качестве иллюстрации той необычайной гибкости, которой отличается наша общая формула. Значения C и (F, OH) и отношения Ca/P могут также изменяться в весьма широких пределах.

	Ca/P	C ions	(F,OH)		Ca/P	C ions	(F,OH)
$\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{P}_2\text{C}_4)(\text{O}_{20}\text{F}_4)$	5	4	6	$(\text{Ca}_7\text{C}_3)\text{F}_2\text{C}_6\text{O}_{24}$	$\infty$	9	2
$(\text{Ca}_9\text{C})(\text{FO})(\text{P}_5\text{C})\text{O}_2$	9,5	2	1	$(\text{Ca}_6\text{C}_4)\text{O}_2\text{C}_6\text{O}_{24}$	$\infty$	10	0
$(\text{Ca}_8\text{C}_2)\text{F}_2(\text{PC}_5)(\text{O}_{23}\text{F})$	8	7	3				

Отметим, что в двух приведенных примерах, а именно во втором и последнем, мы имеем замещение (F, OH) кислородом. Это—тот род замещения, который встречается в фелькерите или оксиапатите, анализы

которого часто показывают содержание  $\text{CO}_2$ . Задавшись умеренным значением  $\text{Ca/P}$  и применяя дробные подстрочные цифры, мы сможем выписать еще один интересный частный случай общей формулы, а именно:



Мы видим, что в этой формуле действительно целиком заполнены все 42 позиции структуры апатита, но положения F заняты ионами O, тогда как C распределены как по положениям Ca, так и по P. Легко видеть также, что полностью соблюдена электронейтральность и все прочие теоретические требования, могущие быть предъявленными к формуле. Тем не менее мы не можем считать эту формулу выражающей конечный член изоморфного ряда—фелькерит, поскольку в формулу могут войти и иные компоненты помимо C. Мы выбрали этот частный случай исключительно в качестве добавочной иллюстрации к общей формуле, выписанной выше. В части приведенных примеров нами было принято, что для того чтобы иметь молекулу фелькерита, необходимо замещение фтора кислородом вести в отношении 1 : 1. Единственная альтернативная возможность замещения в отношении 2 : 1 привела бы к тому, что половина соответствующих положений в решетке апатита осталась бы пустой, что невозможно, если принять во внимание размеры этих ионов и то стратегическое положение, которое они занимают в решетке. При таких обстоятельствах существование фелькерита можно считать настолько твердо установленным, что дальнейшее обсуждение вопроса становится излишним.

Итак, мы приходим к заключению, что предлагаемая здесь формула включает в себя как оксиапатиты, содержащие  $\text{CO}_2$ , так и те апатиты, которые показывают содержание (F, OH), большее того, которое требуется нормальной структурой апатита. Формула одинаково хорошо объясняет случаи, в которых отношения  $\text{Ca/P}$  больше либо меньше теоретического независимо от содержания  $\text{CO}_2$ . Наша формула не требует строгого соответствия между отношением  $\text{Ca/P}$  и содержанием  $\text{CO}_2$ . Наоборот, формула Борнемана допускает отношения  $\text{Ca/P}$ , лишь превышающие теоретическое значение и в частности лишь для таких карбонатных апатитов, содержание в которых (F, OH) больше, чем то требуется теоретической структурой апатита. Кроме того формула Борнемана требует пропорциональной зависимости между количествами C и (F, OH), тогда как выше было показано, что имеющийся аналитический материал не дает никаких указаний на существование подобной зависимости.

Поскольку мы не ставим никаких требований в отношении симметричности группы  $\text{CO}_4$ , вопрос о том, считать ли соответствующую группу за  $\text{O}_3\text{C}-\text{O}$  или же  $\text{CO}_4$ , не имеет значения. Координационное число 4 для углерода в отношении кислорода все равно будет иметь место. Местное повышение заряда, вызываемое замещением Ca на C, не является серьезным возражением против нашей гипотезы. Наоборот, единственно противопоставленная нам гипотеза вызывает много слишком серьезных возражений, главным образом со стороны несоответствия ее экспериментальным данным.

Техасский Университет  
г. Остин, Техас, США

Получено  
9 V 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. В. Белов, ДАН, XXII, 89 (1939). <sup>2</sup> J. W. Gruner a. D. Mc Connell, ZS. Krist. 97, 208 (1937). <sup>3</sup> D. Mc Connell, Amer. Mineral., 23, I (1938), I. D. <sup>4</sup> Borneman-Starinkevitch, C. R. Acad. Sci. URSS, XIX, 253 (1938). <sup>5</sup> D. Mc Connell, Amer. Journ. Sci., 36, 296 (1938). <sup>6</sup> T. Deans, Min. Mag. 25, 135 (1938). <sup>7</sup> E. B. Sandell, M. N. Hey a. D. Mc Connell, Min. Mag., in press. <sup>8</sup> R. Clement, Naturwiss. 26, 145 (1938). <sup>9</sup> А. К. Болдырев, Матер. по общей и прикл. геолог., вып. 442, 4—56 (1930).