

И. Д. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ

О НЕКОТОРЫХ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ В АПАТИТЕ

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 20 III 1938)

За последнее время появилось несколько работ о новых изоморфных замещениях в апатите (1, 2, 3, 4, 5). Обычная химическая формула фтор-апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2 = \text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2 = 2\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$ расширяется в общий тип формулы $A_5B_3X_{13}$, в которой A может быть замещено Ca , Sr , Ce , Mn , Na , K ; $B \rightarrow \text{P}$, As , V , Si , S ; $X \rightarrow \text{F}$, (OH) , Cl , O . Grunner и McConnell⁽³⁾ предлагают еще одно замещение: кальция углеродом и фосфора углеродом.

I. Возможность замещений Ca , Ce , Na и P , Si в рамке представления о твердых растворах однотипных химических соединений с разновалентными катионами и анионами была мной разобрана раньше. Присутствие соединений $|\text{Ca}_3\text{NaCe}| \text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$ и $|\text{Ca}_4\text{Ce}| \text{P}_2\text{SiO}_{12}\text{F}$ мне теперь удалось проследить в составе некоторых хибинских апатитов. Ниже даны анализы и отношения ионов в апатитах с двух месторождений.

I. Тахтарвумчорр (молибденовый рудник), анализ М. И. Волковой

Уд. вес *	CaO	SrO	T.R.	MgO	MnO	P ₂ O ₅	F	SiO ₂	H ₂ O	Сумма
3.295	50.56	3.91	1.73	0.11	0.03	40.59	2.48**	0.69	0.25	100.35
	9028	377	105	27	—	5717	1305	115	273	

II. Куписвумчорр (мелкозернистый) анализ И. Д. Борнеман

Уд. вес *	CaO	SrO	Ce ₂ O ₃	(Y·La) ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	Сумма
3.240	53.35	2.43	0.36	0.51	0.05	0.08	0.09	41.03	3.40	101.30—1.43
	9433	235	21	31	—	26	19	5779	1889	

В первом анализе соотношение ионов Si и Ce равно 1 ($115 : 105 = 1.1$) соответственно компоненту $|\text{Ca}_4\text{Ce}| \text{P}_2\text{SiO}_{12}\text{F}$, во втором анализе соотношение $\text{Ce} : \text{Na} = 1$ ($51 : 45 = 1.1$) соответственно компоненту $|\text{Ca}_3\text{CeNa}| \text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$. Весь состав этих апатитов выразится следующим соотношением соединений:

1. Тахтарвумчорр: 90.6% $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$; 3.9% $\text{Sr}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$; 5.5% $|\text{CeCa}_4| \text{P}_2\text{SiO}_{12}\text{F}$.
2. Куписвумчорр: 95.0% $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$; 2.4% $\text{Sr}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$; 2.6% $|\text{CeNaCa}_3| \text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$.

Ошибки анализа, сосредоточенные на определении P_2O_5 и F , таковы: в I анализе на 0.71% P_2O_5 больше, чем требует данный состав, и не-

* Уд. вес определен З. М. Гилевой.

** Цифра F занижена; определялась методом Berzelius'a, чрезвычайно сложным в условиях фосфата.

хватает 0.62% F (см. примечание к таблице анализов); во II анализе нехватает 0.61% P₂O₅ и 0.13% F.

II. Возможность замещения кальция углеродом (Ca—C), предполагаемого в франколите Grunner'ом, сомнительна с точки зрения возможности существования химического солеобразного соединения с углеродом в качестве катиона; мало вероятно и существование ионов CO₄⁻⁴. Подсчитывая в нижеприведенном анализе франколита

CaO	MgO	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	CO ₂	F	H ₂ O	H ₂ O	Сумма
54.88	0.31	37.71	0.24	3.36	4.11	0.90	{0.04	101.79—1.73
9788	77	5310	26	763	2163	1266	—	

отношение валентностей катионов к валентностям анионов PO₄⁻³, CO₃⁻², Ce⁻¹, F⁻¹, (OH)⁻¹, мы имеем без учета воды K:A=19 730:19 685 и с учетом воды 19 730:20 951; предполагая присутствие иона CO₄⁻⁴, валентность анионов повысится, и отношение отклонится от единицы.

Выход из несоответствия требований химической логики и кристаллохимических построений найдется в предположении существования молекулы 3CaCO₃·2Ca(F, OH)₂=Ca₅C₃O₉(F, OH)₄, имеющей тип молекулы апатита A₅B₃X₁₃ и не требующей иона CO₄⁻⁴. В кристаллической решетке конфигурация тетраэдра кислородов вокруг углерода может сохраниться соответственно кислородному тетраэдру вокруг фосфора, но с заменой одного кислорода фтором или группой (OH). Существование минералов—паразит 2CeCO₃F·CaCO₃ и бастмезит—фтороуглекислых солей редких земель и кальция делает это предположение достаточно вероятным.

Состав данного франколита выразится следующими соединениями: 90.2%Ca₅P₃O₁₂F; 4.9%Ca₅C₃O₉F₄; 4.9%Ca₅C₃O₉(OH)₄. В цифрах анализа несоответствие с данным составом выразится в избытке H₂O и CO₂: 0.80%CO₂ и 0.79%H₂O, указывающем вероятно на активный процесс замещения P—C, т. е. на присутствие растворенной в воде углекислоты в порах кристалла.

III. Мне удалось получить прекрасный по чистоте образец апатита из музея им. Карпинского из Америки Hasting's Co., анализ которого приведен в качестве чистого фтор-apatита у McConnell'я⁽⁴⁾ и произведен Dodson'ом⁽⁵⁾:

Уд. вес	CaO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
3.197	55.16	0.12	0.14	0.63	0.24	41.30
	9850	47	—	—	—	5817
Уд. вес	F	Ce	CO ₂	H ₂ O	H ₄	Сумма
3.197	3.67	0.09	0.50	0.01	0.28	102.14
	1931	25	114	11	47	

Произведенный мной анализ показал, что апатит этого месторождения содержит 0.83% редких земель и лишь 0.17%Fe₂O₃ и не содержит Al₂O₃, иными словами, за редкие земли в ходе анализа были приняты железо и алюминий. Не предполагая присутствия редких земель, такую ошибку сделать весьма легко, ибо сумма редких земель может легко быть принята за сумму Fe₂O₃+Al₂O₃ по сходной реакции осаждения гидратов и по сходному с окисью железа цвету прокаленных окисей. При переводе окисей в раствор и восстановлении, для дальнейшего определения железа титрованием, CeO₂ переходит в Ce₂O₃ и затем титруется перманганатом. Материал для анализа настолько чист, что нерастворимое у Dodson'a может быть принято за SiO₂. Перечисляя состав на соединения с формулой типа A₅B₃X₁₃, мы имеем для этого апатита следующий состав: 96.1%Ca₅P₃O₁₂F; 2.5%Ca₄CeP₂SiO₁₂F

и 1.4% $\text{Ca}_5\text{C}_3\text{O}_9(\text{OH})_4$. Несхождение с цифрами химического анализа выразится в избытке 0.15% CO_2 и недостатке 0.09% H_2O , т. е. анализ точно совпадает с предполагаемым химическим составом.

IV. Возможность замещения P—S—Si выявлена McConnell'ем в минералах элестедит (анализ Ellested'a) и вилькеит (анализ Eakle'я):

Анализ элестедита							
Уд. вес	CaO	MgO	MnO	CO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂
3.068	55.18	0.47	0.01	0.61	3.06	20.69	17.31
	9841	117	—	139	430	2584	2882
Уд. вес	Ce	F	H ₂ O	H ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Сумма
3.068	1.64	0.57	0.53	6.10	0.22	0.13	100.52
	462	300	590	—	—	—	

Учитывая присутствие везувияна, указанное McConnell'ем, получаем следующий состав элестедита: 87.7% $\text{Ca}_{10}\text{S}_3\text{Si}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$; 7.3% $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$; 3.5% $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_2$; 1.5% $\text{Ca}_{10}\text{C}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8$; по анализу имеется избыток CO_2 —0.19% и недостаток H_2O —0.81%. Элестедит является апатитом, в котором атомы фосфора замещены равными количествами атомов серы и кремния.

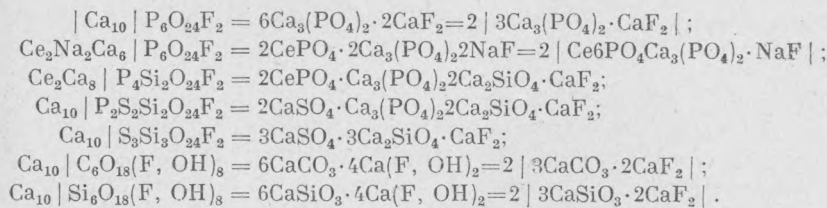
Мной проанализирован апатит из Шишимской копи (Урал), один из членов изоморфного ряда апатит—элестедит.

CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Ce	F	CO ₂
56.26	0.08	0.07	3.24	5.95	32.40	0.55	1.10	—

В этом апатите отношение ионов Si : S > 1, можно себе представить «кремневый апатит» $\text{Ca}_5\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_4$; насколько это вероятно, должен показать синтез.

З а к л ю ч е н и е

Для химических соединений, входящих в состав апатита, даны следующие однотипные формулы:



Состав апатита из различных смесей этих соединений подтверждается данными анализа.

В анализ фтор-apatита из Hasting's Co. (анализ Dodson'a) введена поправка на содержание редких земель.

Дан анализ промежуточного члена ряда апатит—элестедит: апатита из Шишимской копи (Урал).

Поступило
17 III 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ McConnell, Am. Min., **22**, 977 (1937). ² McConnell, Am. Min., **23**, 1 (1938). ³ Grunner a. McConnell, ZS. f. Krist., **97**, 208 (1937). ⁴ И. Борнеман-Старынкевич, Сб., посвящ. В. И. Вернадскому, I, 735 (1936). ⁵ Dodson, Univ. Toronto, Studies Geol. Surv., **35**, 51 (1933).