

МИНЕРАЛОГИЯ

И. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ и Н. БЕЛОВ

ОБ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ В КАРБОНАТ-АПАТИТЕ \*

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 25 I 1940)

Рассмотрим для выяснения химической формулы карбонат-апатита кривую, выражающую зависимость между отношением Ca : P и процентным содержанием CO<sub>2</sub> для изоморфных смесей апатита и карбонат-апатита (1). Предполагая в карбонат-апатите замещение фосфора углеродом, мы должны получить следующие соотношения Ca : P и % CO<sub>2</sub> для различных содержаний того или иного компонента (табл. 1, 2).

Таблица 1  
Отношение Ca : P и % CO<sub>2</sub> в зависимости от химического состава смеси апатит—карбонат-апатит

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Число мол. Ca <sub>10</sub> P <sub>6</sub> O <sub>24</sub> F <sub>2</sub>	∞	8	2	1	0	2	1	1	1	0
» » Ca <sub>10</sub> P <sub>5</sub> CO <sub>23</sub> F <sub>3</sub>	0	1	1	1	∞	—	—	—	—	—
» » Ca <sub>10</sub> C <sub>6</sub> O <sub>18</sub> F <sub>8</sub>	—	—	—	—	—	1	1	2	5	∞
Ca : P . . .	$\frac{5}{3}=1,667$	1,690	1,765	1,818	2,00	2,5	3,3	5	10	∞
% CO <sub>2</sub> . .	0	0,49	1,46	2,20	4,44	9,02	13,75	18,64	23,71	28,95

Рассматривая анализы апатитов, содержащих CO<sub>2</sub> (см. табл. 2), мы видим, что лишь в некоторых анализах типа франколит-даллит процентное содержание CO<sub>2</sub> достигает 3,5—4,5%; большего содержания мы не наблюдаем.

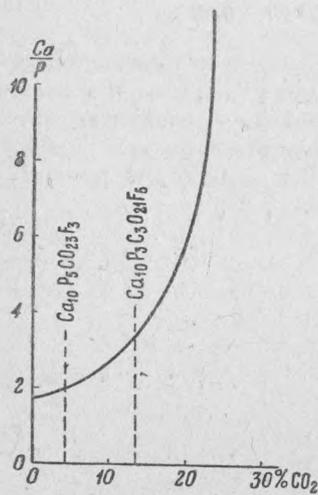
Нанесем значения Ca : P и процент CO<sub>2</sub> из анализов на левую часть диаграммы (фиг. 1) увеличенного масштаба и посмотрим, как соответственные точки разместятся относительно проведенной нами теоретической кривой (см. табл. 2, фиг. 2). В наших анализах Ca замещается Sr, Mn, Mg, Ce, а P замещается S, Si, V.

Большая часть точек ложится близко к теоретической кривой. В точке, соответствующей содержанию 8 ап.—1 карб.-ап. Ca<sub>10</sub>P<sub>5</sub>CO<sub>23</sub>F<sub>3</sub>, находится

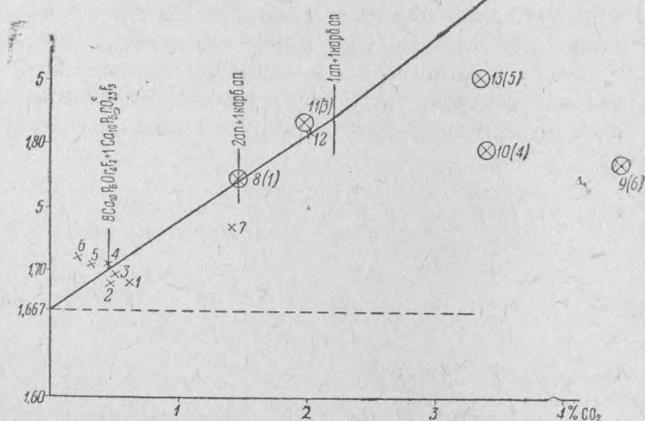
\* См. ДАН, XIX, № 4 (1938) и XXII, № 3 (1939) и статьи Мак-Коннеля, ДАН, XXII, № 2 (1939) и XXV, № 1 (1939).

Таблица 2  
 Отношение Ca : P и % CO<sub>2</sub> в анализах апатитов, содержащих углекислоту

№	Название минерала	Месторождение	Аналитик	Ca : P	% CO <sub>2</sub>
1	Эллестедит	Крестмор	Эллестед (6)	1,689	0,61
2	Апатит	Ренфрю	Дадсон (7)	1,691	0,47
3	»	Гастингс	» (7)	1,696	0,50
4	»	Ахматовская копь	Борнеман*	1,702	0,46
5	»	Эльмслей	Дадсон (7)	1,702	0,33
6	»	Шербрук	» (7)	1,708	0,22
7	Мп-апатит	Франклин-Ферн.	Пенфильд (8)	1,732	1,41
8	Апатит	В. Гора (Урал)	Морачевский (9)	1,773	1,48
9	Даллит	Мульяк (Франция)	Леду (10)	1,781	4,46
10	»	Wheal Franco	Сэндель (11)	1,794	3,40
11	Франколит	Coal Measures	Винсент (12)	1,814	1,98
12	Эллестедит—апатит	Шишимская копь (Урал)	Борнеман*	1,806	2,05
13	Франколит	Нассау	Эллестед (13)	1,849	3,36



Фиг. 1. Кривая зависимости процентного содержания CO<sub>2</sub> от изменения Ca : P в изоморфных смесях  $x\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{O}_{24}\text{F}_2 + y\text{Ca}_{10}\text{C}_6\text{O}_{18}\text{F}_8$  (соединение  $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}\text{F}_3$  соответствует  $5\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{O}_{24}\text{F}_2 + 4\text{Ca}_{10}\text{C}_6\text{O}_{18}\text{F}_8$ ).



Фиг. 2. Расположение анализов апатитов, содержащих CO<sub>2</sub>, относительно кривой, выражающей зависимость отношения Ca : P к % CO<sub>2</sub>, если принять для карбонат-апатита изоморфную смесь  $x\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{O}_{24}\text{F}_2 + y\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}\text{F}_3$  для  $x \geq 0$  и  $y \geq 0$ .

Анализы, обозначенные ⊗, и цифры в скобках взяты из работы Мак-Коннеля [ДАН, XXV, № 1 (1939)] с соответствующими поправками на загрязнение Fe.

три анализа. В точке, соответствующей содержанию 2 ап.—1 карб.-ап.,— один анализ\*\* и с содержанием 1 ап.—2 карб.-ап.—два анализа.

\* Анализы И. Д. Борнеман-Старынкевич:

№	Уд. в.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	F	Cl	H <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
№ 4	3,173	41,38	—	0,02	0,46	Не опр.	0,14	0,25	55,56	—	—	—
№ 12	3,121	32,40	3,56	3,24	2,05	0,78	0,55	1,08	56,26	0,08	0,07	100,14

\*\* Анализ Морачевского из работы Болдырева помещен в работе Мак-Коннеля [ДАН, XXV, № 1 (1939)] на его диаграмме, значительно ниже, имея отношение Ca : P = 1,667. Мак-Коннель заместил в этом анализе фосфор железом (2,95%), тогда как Болдырев (9) отмечает загрязненность материала окислами железа, и все железо можно вполне считать посторонним, не входящим в решетку апатита. Анализ

Любопытно отметить, что апатит из Шипимской копи № 12, содержащий  $\text{SO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , и франколит из Coal Measures (№ 11), содержащий лишь  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CO}_2$ , ложатся на кривой в одной точке. Также и элестедит (№ 13), несмотря на почти полное замещение  $2\text{P} \rightarrow \text{S} + \text{Si}$ , находит себе место, близкое к прямой; отклонение может быть обусловлено неточностью вычисления процента  $\text{CO}_2$  для соединения с иным молекулярным весом, отличающимся от незамещенного апатита ( $2\text{P} = 62$ ,  $\text{S} + \text{Si} = 60$ ). Анализы даллита и франколита сильно отклоняются от вычисленной кривой, имея большой избыток  $\text{CO}_2$ . Объяснение надо искать в том, что эти волокнистые и пористые вещества пронизаны тончайшими капиллярами так, что даже удельный вес не поддается точному определению<sup>(11)</sup>, поскольку из капилляров невозможно выгнать кипячением весь содержащийся в них воздух или другой газ, а может быть, и растворы. Анализы таких материалов следовало бы производить после предварительного нагревания до  $380^\circ$ , т. е. после удаления  $\text{CO}_2$ , заключенной в порах материала.

Из изложенного выше видно, что для объяснения формулы карбонат-apatита вполне достаточно принять замещение  $\text{P} \rightarrow \text{C}$  и что формула изоморфной смеси  $x\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2 + y\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{F}, \text{OH})_3$  вполне соответствует процентному составу исследованных минералов. При  $x=0$  второй член является, повидимому, крайним пределом замещения  $\text{P} \rightarrow \text{C}$  в апатитах.

Необходимость принятия именно этого способа замещения (и невозможность замены хотя бы части Ca на C) на основании особенностей архитектуры апатита и с точки зрения обязательного баланса  $\oplus$  и  $\ominus$  зарядов подробно разобраны авторами в предыдущих заметках.

Поступило  
25 I 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Мак-Коннелль, ДАН, XXV, № 1 (1939). <sup>2</sup> Д. Мак-Коннелль, ДАН, XXII, № 2 (1939). <sup>3</sup> Н. В. Белов, ДАН, XXII, № 2 (1939). <sup>4</sup> И. Борнеман-Старынкевич, ДАН, XIX, № 4 (1938). <sup>5</sup> И. Борнеман-Старынкевич, ДАН, XXII, № 3 (1939). <sup>6</sup> Д. Mc Connell, Am. Min., 22, № 9, 977 (1937). <sup>7</sup> Dadson, Univ. of Toronto Studies, Geol. Ser., 35, 51 (1933). <sup>8</sup> Penfield, Am. J. Sc., XIX, № 113, 369 (1880). <sup>9</sup> А. Болдырев, Геол. ком., Материалы по общей и прикладной геологии, 142 (1930). <sup>10</sup> D. Mc Connell, Am. J. Sc., 36, 296 (1938). <sup>11</sup> E. Sandell, M. Hey, D. Mc Connell, Min. Mag., XXV, № 466, 395 (1939). <sup>12</sup> T. Deans, Min. Mag., 25, 135 (1938). <sup>13</sup> Gruner a. Mc Connell, Z. Kr., 97, 208 (1937).

Родэ, из той же работы Болдырева, послуживший Мак-Коннеллю для доказательства замещения кальция углеродом, мною вообще не мог быть принят во внимание, ибо в нем нет определения  $\text{CO}_2$ , а есть лишь определение потери от прокаливания, в которую входит как  $\text{CO}_2$ , так и  $\text{H}_2\text{O}$ , и автором анализа условно 0,9 этой величины было сочтено за  $\text{CO}_2$  и отнесено за счет кальцита, загрязняющего материал.