

И. Д. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ и член-корреспондент АН СССР
Н. В. БЕЛОВ

О КАРБОНАТ-АПАТИТАХ

С 1938—1940 гг. нам трижды (¹⁻³) пришлось выступить с возражениями против возможности «изоморфного» замещения кальция углеродом в CO_2 -апатитах (франколитах), каковая возможность была предположена американскими авторами Грунером и Макконелем (^{4, 5}). Схематическое уравнение $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{C}^{4+}$ они представляли как помещение C^{4+} в центр треугольной грани из атомов O^{2-} , соединяющей два пустых полиэдра, в которых в нормальном апатите располагаются атомы Ca^{2+} . Хотя абсурдность такого допущения несомненна для всякого химика, необходимость наших печатных выступлений вызывалась неосторожным повторением американских высказываний некоторыми нашими геологами.

Нами было указано, что во франколите естественное и единственное место для атомов углерода, это стать в тетраэдре вместо фосфора, как то было предположено для большей части франколитового углерода и американскими авторами. Однако последние рассматривали атом С только в центре правильного тетраэдра, т. е. ион CO_4^{4-} , мы же указывали, что поскольку в нормальном апатите основной катион P^{5+} располагается не в центре своего тетраэдра, но ближе к одной из граней последнего (расстояния $\text{P}-\text{O}$ равны 1,49; 1,60; 1,60 и 1,82 Å), то атом C^{4+} и подавно «зарывается» в такую грань еще глубже — настолько, что его связь с 4-й вершиной тетраэдра ослабляется и создается возможность замены в ней иона O^{2-} на F^{1-} или OH^{1-} . В результате имеет место сохранение валентности взаимно-замещающихся радикалов $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{CO}_3\text{OH}]^{3-}$. Эта простая кристаллохимическая картина согласовалась с пересчитанным анализом того самого франколита, который приводился Макконелем в доказательство его абсурдного положения, поскольку там якобы оставался избыточный углерод, которым только и можно было заместить кальций.

Макконель ответил на нашу критику двумя статьями в «Докладах АН СССР» (^{6, 7}), в одной из которых попрекнул нас неуважением к американским химикам (в авторитете которых мы не сомневались, но не соглашались с произвольным истолкованием Макконелем и Грунером их анализов); во второй же он требовал новых аналитических данных. Эти новые данные составляли содержание нашей третьей статьи, ответ Макконеля на которую мы прочли через 12 лет, на этот раз во французском журнале, хотя и на английском языке (⁸). Отметим, что в весьма распространенном списке цитированной литературы, которым заканчивается статья Макконеля, отсутствуют не только три наши работы, но и две его собственные, напечатанные им в «Докладах АН СССР».

Новая статья Макконеля содержит новые доказательства «органического» вхождения CO_2 в структуру франколита. Отмечается, в частности, невозможность выделения этой CO_2 из минерала даже при 1100° и далее описывается вхождение углерода во франколит именно по такому способу (тесное приближение С к одной из граней тетраэдра), какой был

нами указан в 1939 г. и который тогда же был признан Макконелем (7) оригинальным, но спорным. Наше словесное изложение здесь пояснено при помощи рисунка, в котором изображен атом С зарывшимся в одну из граней бывшего PO_4 -тетраэдра. Подчеркивается, что возникающий если не плоский треугольник, то «зонтик» CO_3 ориентирован своим О-треугольником почти параллельно 3-й оси кристалла апатита в согласии с приведенными нами в (2) примерами структур бастнезита и паризита.

Главное в новой работе Макконеля — это химические анализы франколита в числе двух*, из коих следует, что на 6 положений в элементарной ячейке, которые в обычном фторапатите заняты фосфором, мы в одном анализе имеем $5,36 P + 0,68 C = 6,04 (P, C)$, и во втором $5,295 P + 0,758 C = 6,053 (P, C)$, т. е. в обоих случаях число 6 выдержано с точностью, больше чем достаточной для природного минерального образца. Эти цифры улучшаются еще более, если сделать поправку на H_2O , некоторый избыток которой (против $26 = O + F + OH + H_2O$, требуемых формулой апатита) оставлен Макконелем при пересчете для целей далее указываемых. В первом анализе такая поправка дает для $P + C = 6,04 \times \frac{26}{26,1} = 6,02$ и во втором $6,053 \times \frac{26}{26,215} = 6,003$.

Казалось бы, что остается заместить четвертую вершину С-тетраэдра группой OH (при достаточном по анализу количестве воды $>105^\circ$) и считать вопрос с франколитами более или менее законченным. Но

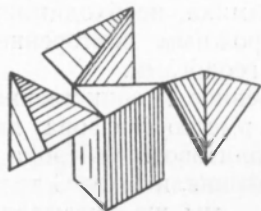


Рис. 1

именно в этом месте Макконель возвращается к своей первоначальной рабочей гипотезе замещения кальция углеродом и проводит ее весьма сложным путем. В четвертой вершине С-тетраэдра он сохраняет атом О и соответственно замещает один атом Р не на один С, но на $4/3 C$ следующим образом. Как показывает наш рис. 1, в структуре апатита имеются колонки из атомов Са в треугольных призмах, причем каждая вершина О-треугольника (общей грани двух Са-призм) есть одновременно вершина Р-тетраэдра.

По Макконелю, атомы Р замещаются на С одновременно во всех трех тетраэдрах, имеющих вершины на одном О-треугольнике, и еще один атом С садится в центр О-треугольника, что и дает соотношение $3P-4C$. Вместо трех PO_4 -тетраэдров возникают четыре плоские группы CO_3 , из них три с плоскостью, параллельной тройной оси кристалла апатита и одна группа CO_3 с плоскостью перпендикулярной этой оси. Так как сильный (т. е. мелкий, но с большим зарядом) ион C^{4+} не может (взаимное отталкивание катионов) находиться в общей грани двух призм, т. е. между двух катионов Ca^{2+} , то** американский автор последние выбрасывает из своих призм и таким образом возвращается к своей первоначальной схеме $C^{4+} \rightarrow 2Ca^{2+}$, т. е. к «изоморфному» замещению кальция углеродом. Вместо атомов Ca^{2+} в двух соседних призмах Макконель помещает там по молекуле H_2O (из числа тех, которые он резервировал при пересчете анализов франколитов).

Если в 1937 г. Макконель и Грунер замещали кальций только тем углеродом, который по анализу казался им избыточным (сверх $6 (P + C)$) и который тогда составлял не более одной шестой от общего количества

* Хотя поданы эти анализы несколько странным образом: первый представлен усреднением пяти анализов франколитов, происходящих из различных частей света; вторым же взят один из тех пяти анализов, усреднение которых дает первый анализ. Подробный разбор пяти анализов дан в конце настоящей статьи.

** Нужно думать в силу сделанных нами в (2) замечаний о невозможности такого соседства, что и было тогда же признано Макконелем (7). Легко видеть, что именно это обстоятельство порочит первоначальную идею Макконеля о замещении $[3PO_4]^{9-} \rightarrow [4CO_3]^{8-}$ с дальнейшим «размазыванием» лишней валентности по всей структуре.

углерода во франколите, то сейчас американский автор считает замещающей кальций одну четверть всего даваемого химическим анализом углерода, хотя весь этот углерод можно вполне уложить в 6 (P + C). Нетрудно видеть, что сейчас в макконелевском апатите — франколите примерно на каждые три тетраэдра, в которых P⁵⁺ замещен на C⁴⁺, остается один пустой (без P или C) тетраэдр, который, по Макконелю представляет собой тетраэдр H[OH]₄, ибо валентность такой группы (три отрицательных единицы) равно валентности замещаемой группы [PO₄]. Возможность такой замены Макконель обосновывает тем, что существует кубический гранатоподобный минерал плазолит (гибшит — Корню — Белянкина — Петрова ⁽⁹⁾) с формулой Ca₃Al₂[SiO₄]₂(OH)₄, ячейка которого тождественна ⁽¹⁰⁾ с ячейкой гроссуляра Ca₃Al₂[SiO₄]₃, так, что в плазолите приходится допустить «изоморфное» (статистическое) замещение одной трети тетраэдров [SiO₄] на тетраэдры [OH]₄*. Но тетраэдры [OH₄] пусты. Все их OH-вершины являются вершинами Ca- и Al-полиэдров гранатоподобной структуры, и такие пустые тетраэдры обязательны во всех структурах, построенных по принципу плотнейшей упаковки анионов. Каким же образом представлять себе группу H[OH]₄ с (бестелесным) катионом H¹⁺, очевидно, не в центре тетраэдра — совершенно открытый вопрос, поскольку такой тетраэдр до сих пор не фигурировал ни в одной исследованной структуре, а между тем для этого трюка и понадобился американскому автору тот избыток воды (помимо двух H₂O замещающих Ca), который резервирован им при пересчете анализов.

Поскольку размер частицы H₂O значительно больше (R_{H₂O} ≈ 1,40 Å) размера иона Ca (R_{Ca²⁺} = 1,05 Å), то соответственно ось c франколита должна быть больше, чем у апатита, что, по словам американского автора, якобы и наблюдается (6,89 против 6,88 Å!). Чрезвычайно существенно указание Макконеля, что горизонтальная ось a во франколите (9,34 Å) меньше, чем у нормального фторapatита (9,39 Å). По Макконелю это уменьшение есть результат стяжения трех атомов O центральным углеродом. Нам бы хотелось, наоборот, считать это доказательством обратного положения, ибо в результате замены Ca на H₂O при только что констатированной неизменности вертикального параметра должен был бы измениться горизонтальный. Искусственность построения Макконеля слишком велика, чтобы на ней можно было долго останавливаться, в особенности при возможности совершенно естественного истолкования указываемых им деталей химического анализа. Отметим только, что констатированный в двух указанных анализах Макконелем недостаток катионов группы (Ca, Sr, Mg — 9,90) против теоретического 10,00, во-первых, столь мал, что всецело может быть отнесен к нормальной неточности минерального анализа (а тем более усредненного) и, во-вторых, легко сводится к замене части атомов O²⁻ на группы OH¹⁻, широко используемой Макконелем во всех выше описанных замещениях, и в первую очередь в замещении PO₄ — H[OH]₄, не говоря о том, что она подразумевается при операции [3P]¹⁵⁺ → [3C]¹²⁺ (4-й углерод, как мы видели, всецело компенсирует по Макконелю два кальция).

В заключение приведем 5 анализов франколитов, усредненных Макконелем в один (табл. 1). Большую неопределенность в интерпретации анализов представляет вода. В прежних работах ^(5, 17) Макконель учитывал в анализе № 4 из воды, выделившейся выше 300° всего лишь 10% ⁽⁵⁾, стр. 209). В анализе № 2 Динс ⁽¹³⁾ воду (0,66%) распределяет между франколитом и примесью каолина (нерастворимый остаток) и на франколит отпускает 0,44% H₂O. В № 5 Макконель в 1939 г. ⁽¹⁴⁾, основываясь на расчете плотности минерала, считает из 0,46% конститу-

* В 1941 г. была якобы продемонстрирована ^(11, 12) возможность даже 100-процентного замещения [SiO₄] → [OH]₄ (с сохранением структуры граната) в Ca — Al и Ca — Fe гидрогранатах: Ca₃Al₂(OH)₁₂ и Ca₃Fe₂(OH)₁₂.

ционной лишь 0,11% H₂O. В № 1 Вилье (15), по примеру Макконеля, вводит в расчет лишь 1/9 часть воды, выделяющейся выше 300°.

В среднем арифметическом из приведенных анализов Макконель уже учитывает всю воду, выделяющуюся выше 105°. Спрашивается, на каком основании предыдущие его соображения о конституционной воде отпадают?

Таблица 1

Процентный состав конкретных изоморфных смесей										
	Ca ₁₀ P ₆ CO ₂₃ F ₂ м. в. = 992		7Ca ₁₀ P ₄ O ₂₄ F ₂ + + 6Ca ₁₀ P ₄ CO ₂₃ + + F(OH) ₂ м. в. = 12984		10Ca ₁₀ P ₄ O ₂₄ F ₂ + + 7Ca ₁₀ P ₄ CO ₂₃ + + F ₂ (OH) ₂ м. в. = 17010		14Ca ₁₀ P ₄ O ₂₄ F ₂ + + 7Ca ₁₀ P ₄ CO ₂₃ F ₂ + + 10CaCO ₃ * м. в. = 22056		6Ca ₁₀ P ₄ O ₂₄ F ₂ + + 5CaCO ₃ ** м. в. = 6548	
	форму- ла %	анализ № 1	форму- ла %	анализ № 2	форму- ла %	анализ № 3	форму- ла %	анализ № 4	форму- ла %	анализ № 5
CaO	56,45	55,94	56,07	55,96	55,97	55,68	55,88	55,43	55,59	55,29
MgO	—	0,54	—	0,13***	—	0,14	—	0,31	—	0,10
Na ₂ O	—	0,20	—	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	35,78	35,71	39,37	39,17	39,65	39,79	38,31	38,09	39,03	39,08
V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	0,24	—	—
CO ₂	4,46	4,52	2,03	2,03	1,81	1,81	3,39	3,39	3,36	3,48
F	5,75	5,71	2,92	2,87	3,80	3,81	4,15	4,15	3,48	3,80
H ₂ O	—	0,10	0,83	0,45	0,37	0,35	0,04	0,04	—	0,11
	102,44 —2,42	102,82 —2,40	101,22 —1,22	100,61 —1,21	101,60 —1,60	101,58 —1,60	101,77 —1,77	101,79 —1,77	101,46 —1,46	101,86 —1,60
	100,0	100,42	100,0	99,40	100,0	99,98	100,0	100,02	100,0	100,26

* 4,5% кальцита.

** 7,6% кальцита. Анализ сделан полумикрометодом из навески 20 мг.

*** SrO.

В табл. 1 даны процентные составы конкретных изоморфных смесей с примесью кальцита, которые выражаются формулой: $x\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ (апатит) + $y\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{F}, \text{OH})_3$ (карбонат-апатит) + $z\text{CaCO}_3$ (примесь кальцита).

Рядом помещены анализы соответствующих франколитов за вычетом нерастворимого остатка, окиси железа и того избытка воды, который в оригинальных статьях признан авторами не входящим в решетку франколита.

Из табл. 1 видно, что необходимость экзотической замены Ca → C и Ca → H₂O безусловно отпадает.

Поступило
24 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Д. Борнеман-Старынкевич, ДАН, 19, № 4, 255 (1938). ² Н. В. Белов, ДАН, 22, № 2, 90 (1939). ³ И. Борнеман-Старынкевич, Н. Белов, ДАН, 26, № 8, 811 (1940). ⁴ D. McConnell, Amer. Miner., 22, 977 (1937); 23, 1 (1938). ⁵ J. W. Gruner, D. McConnell, Z. Kristall., 97, 208 (1937). ⁶ Д. Мак-Коннель, ДАН, 22, № 2, 88 (1938). ⁷ Д. Мак-Коннель, ДАН, 25, № 1, 47 (1939). ⁸ D. McConnell, Bull. Soc. Franc. Miner. et Cristal., 75, 428 (1952). ⁹ Д. С. Белянкин, В. П. Петров, ДАН, 24, № 4, 351 (1939). ¹⁰ A. Pabst, Amer. Miner., 22, 861 (1937). ¹¹ E. P. Flint, McMurdie, L. S. Wells, Nat. Bureau Stand., J. Res., 26, 13 (1941). ¹² D. McConnell, Amer. Miner., 27, 452 (1942). ¹³ T. Deans, Miner. Mag., 25, 135 (1938). ¹⁴ E. B. Sandell, M. H. Hay, D. McConnell, Miner. Mag., 25, 395 (1939). ¹⁵ I. E. de Villiers, Am. J. Sci., 240, 443 (1942). ¹⁶ K. A. Davis, Econ. Geol., 42, 137 (1947). ¹⁷ D. McConnell, Am. J. Sci., 36, 214, 296 (1938).