

В. В. МАТИАС и А. М. БОНДАРЕВА

### ЛИТИОФОСФАТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 21 V 1956)

При изучении редкометалльных пегматитов на Кольском полуострове В. В. Матиасом и А. Ф. Соседко в 1953 г. был найден неизвестный минерал. Авторами статьи было установлено, что найденный минерал является новым, не описанным в минералогической литературе фосфатом лития, состава  $Li_3[PO_4]$ , названным по своему составу литиофосфатом.

Описываемый минерал обнаружен в центральной части раздува пегматитовой жилы натро-литиевого типа, залегающей в амфиболите. В месте раздува наблюдается ясно выраженная зональность. В направлении от вмещающих пород к центру жилы можно выделить следующие зоны: 1. Краевая зона, сложенная среднезернистым пегматитом кварц-альбитового состава с повышенным содержанием черного турмалина, образующего крупные кристаллы, обычно ориентированные перпендикулярно поверхности контакта жилы. 2. Промежуточная зона, связанная с краевой постепенными переходами. В этой зоне среднезернистый пегматит кварц-альбитового состава включает порфиридные обособления микроклин-пертита и в небольшом количестве светло-зеленый сподумен. Наблюдаемый здесь турмалин приобретает синюю окраску по мере приближения к следующей, центральной зоне. 3. Центральная блоковая зона, сложенная крупными обособлениями рубидийсодержащего микроклин-пертита, включающего прожилки серого кварца. Кроме того, здесь же встречаются светло-розовый сподумен, воробьевит, полихромный и розовый турмалин, поллуцит, лепидолит, танталит, касситерит и ряд других минералов.

Скопления описываемого минерала приурочены к выделениям светло-розового сподумена и микроклин-пертита центральной зоны.

Литиофосфат — минерал редкий. Он наблюдается в виде мономинеральных обособлений размером до  $9 \times 5$  см. В форме ограненных кристаллов литиофосфат не встречается. Цвет минерала белый до бесцветного. Часто литиофосфат приобретает светло-розовую окраску, очевидно, связанную с окраской развивающихся по нему более поздних минералов в частности апатита. Литиофосфат полупрозрачен в толстых сколах и прозрачен в тонких. Блеск стеклянный. Спайность хорошо выражена в одном направлении, хуже в другом, угол между направлениями спайности равен  $50^\circ$ . Твердость 4. Удельный вес 2,46. Сингония точно не установлена, но, судя по двусности минерала и прямому его погасанию с направлением спайности, вероятно, — ромбическая. В катодных лучах люминесцирует голубым (цвета бирюзы) светом, в ультрафиолетовых лучах люминесценции не наблюдается.

Оптические свойства литиофосфата. Двусный, положительный:  $2V = 69^\circ$ ;  $2E = 90^\circ$ ;  $N_g = 1,567 \pm 0,002$ ;  $N_m = 1,557 \pm 0,002$ ;  $N_p = 1,550 \pm 0,002$ ;  $N_g - N_p = 0,017$ ; удлинение положительное.

При изучении шлифов литиофосфата было отмечено, что в нем заключены одновременно гаснущие корродированные зерна монтебразита (рис. 1), неправильной формы зерна кварца и тонкозернистый агрегат, состоящий из мелких кристалликов апатита и развивающийся по литиофосфату.

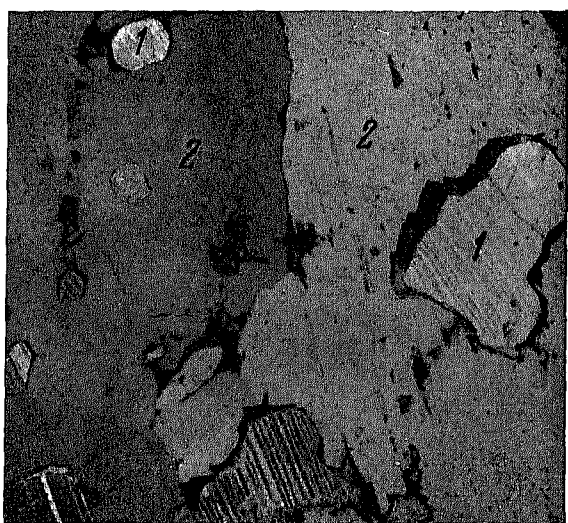


Рис. 1. Реликты монтебразита (1) в литиофосфате (2).  
86 X. Николи +

Дебаграмма литиофосфата, полученная А. П. Денисовым (рентгеновская лаборатория Кольского филиала АН СССР) при условиях съемки — трубка типа БСВ-4 неотфильтрованное железное излучение, напряжение 35 кв, сила тока 10 ма, экспозиция 38 час.,  $D_k = 65,9$  мм,  $D_{обр} = 0,5$  мм,  $K_\alpha = 1,934 \text{ \AA}$ ,  $K_\beta = 1,753 \text{ \AA}$  — показала следующие сильные линии (по десятибалльной оценке их интенсивности): (10) 3,965; (9) 3,794; (8) 3,552; (10) 2,635; (9) 2,420; (9) 2,311; (9) 1,513; (8) 1,376; менее интенсивные линии: (6) 5,203; (5) 4,382; (7) 3,080; (7) 2,914; (7) 1,780; (5) 1,669.

Спектральный анализ литиофосфата, выполненный Л. Л. Кузнецовым, показал наличие следующих элементов Р, Li — оч. сильн., Mg, Si — средн., Са, Al, Mn — слаб., Na, Fe, V — следы, Ti, Ga, Sn — ничтожные следы линий.

Как видно, в составе литиофосфата главная роль принадлежит фосфату и литию, подчиненное значение имеют примеси магния, кремния, кальция и других элементов.

Результаты химического анализа литиофосфата, выполненного химиком А. М. Бондаревой, приведены в табл. 1.

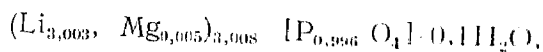
В связи с тем, что под микроскопом в литиофосфате наблюдались мельчайшие зерна монтебразита, кварца и апатита, все количество  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ , оказанное в анализе, пересчитано на монтебразит, кварц и апатит.

Таблица 1  
Химический состав литиофосфата и его пересчеты

Состав	Весов. %	Молекулярн. количества	Молекулярные количества			Молекул. количества литиофосфата	Атомные количества		Максимальное количество атомов кислорода
			кварца	монтебразита	апатита		кислорода	кальция	
$H_2O$	1,14	0,019	0,019						
$Al_2O_3$	0,62	0,016		0,005					
$CaO$	0,04	0,000							
$SiO_2$	0,15	0,004				0,004	0,004	0,004	0,005
$FeO$	0,88	0,016			0,016				
$MnO$	0,01	0,000							
$Fe_2O_3$	0,05	0,001		0,001					
$Li_2O$	37,07	1,244		0,005		1,239	1,239	2,478	3,003
$P_2O_5$	59,92	0,422		0,006	0,005	0,411	2,055	0,822	0,996
$P_2O_7^{2-}$	0,33	0,018			0,002				
$P_2O_7^{-}$	0,06	0,000							
$H_2O$	0,00								
$LiO$	0,00								
$O_2$	следы нет нет								
мма	100,27	1,729	0,019	0,024	0,023	1,664	3,298		
центн. состав перала			1,04%	1,38%	1,33%	96,25%			

Переходной коэффициент =  $\frac{4}{3,298} = 1,212$ .

Вычитая соответствующие молекулярные количества  $P_2O_5$ ,  $Li_2O$  и  $H_2O$  пересчитывая атомные количества на 4 иона кислорода, получаем следующую эмпирическую формулу литиофосфата:



которая очень близка к формуле  $Li_3[PO_4]$ .

Ход химического анализа кратко изложен ниже. Из навески 0,5 г образца путем определялись кремнекислота и окислы железа, фосфора, алюми-

ния, кальция, магния. Из отдельной навески в 0,1—0,2 г определялись окислы лития и фосфора. Для этого навеску растворяли в соляной кислоте и раствор пропускали через колонку с катионитом СБС для отделения фосфат-ионов от катионов. Затем из колонки удалялись хлориды калия, натрия и лития, далее литий экстрагировался амиловым спиртом.

Определение фосфора производилось двумя путями: в первом случае фосфор определялся в фильтрате, полученном после выделения кремнекислоты осаждением его молибдатом аммония с последующим переосаждением магниальной смесью; во втором случае — осаждением магниальной смесью из солянокислого раствора, пропущенного через катионит СБС.

Определение фосфора по второму способу значительно быстрее, чем по первому, при одинаковой степени точности.

Необходимо отметить, что ортофосфат лития уже давно известен как искусственный продукт, в связи с этим интересно сравнить свойства ортофосфата лития и литиофосфата (табл. 2).

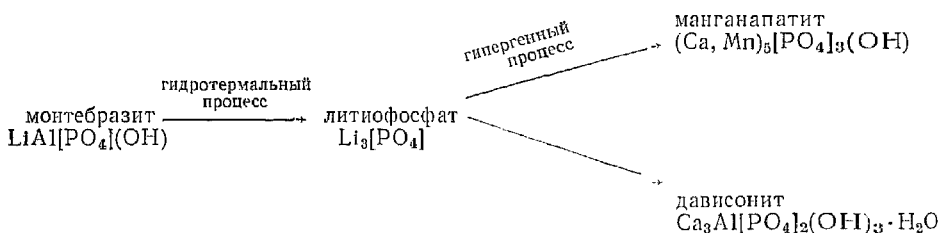
Таблица 2

Свойства	Ортофосфат лития (1)	Литиофосфат
Удельный вес	2,537 при 17,5°	2,46 при 20°
Температура плавления °С	837	—
Растворимость в воде при 0°	0,022 г на 100 г	плохая
Растворимость в горячей воде	слабо растворим	слабо растворим
Растворимость в сильнейших кислотах	растворим	растворим
Растворимость в ацетоне	не растворим	не растворим
Твердость	не указывается	4
Сингония	ромбическая	ромбическая?
Химический состав	Li <sub>2</sub> O 38,7%; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 51,3%	Li <sub>2</sub> O 37,07%; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 59,92
Показатели преломления	не указываются	N <sub>G</sub> = 1,567; N <sub>m</sub> = 1,557; N <sub>p</sub> = 1,550
Двупреломление	не указывается	N <sub>G</sub> - N <sub>p</sub> = 0,017
2V и 2E	не указываются	2E = 85—90°; 2V = 60
Люминесценция	не указывается	в катодных лучах голубое свечение (бирюзовое)

Наличие среди выделений литиофосфата реликтов монтебразита, по-видимому, свидетельствует о том, что литиофосфат развивался по монтебразиту, вероятно, в гидротермальную стадию пегматитового процесса.

В гипергенных условиях литиофосфат изменяется и превращается в агрегат вторичных продуктов, среди которых установлены розовый манган апатит и, вероятно, давсонит. Апатит образует тонкие корочки, расположенные согласно спайности литиофосфата. При выщелачивании последнего образуется ячеистая текстура.

Схема процессов изменения монтебразита представляется следующей:



За ценные советы по работе приносим благодарность А. И. Гинзбургу и А. Ф. Соседко.

Кольский филиал  
Академии наук СССР

Поступило  
14 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Справочник химика, 2, 110, 1951.