

SZAKÁLL SÁNDOR,

ÁSVÁNY- ÉS KÖZETTAN ALAPJAI

27



A Műszaki Földtudományi Alapszak tananyagainak kifejlesztése a
TÁMOP 4.1.2-08/1/A-2009-0033 pályázat keretében valósult meg.

XXVII. VIII. OSZTÁLY – FOSZFÁTOK ÉS ARZENÁTOK

1. ELŐFORDULÁSUK, JELLEMZŐIK

A **foszfátok** és rokon ásványok a legnagyobb változatosságban a földkéreg felszínközeli zónáiban és a felszínen található meg. Különösen nagy elemgazdagságban ismertek ércesedések, ércindikációk oxidációs övében. Ezekről kivételt képeznek a magmás és metamorf kőzetekben járulékos kőzetalkotóként legtöbbször jelenlévő **apatitok**, kisebb gyakorisággal pedig a **monacit** (ritkaföldfém-foszfát) és **xenotim** (ittrium-foszfát).

Ezeknek a kőzetalkotóknak a szerepe a magmás és metamorf kőzetekben általában, de különösen a kőzetképződési folyamatok jobb megértésében nagy jelentőségű. Gyakoriságuk és szinte állandó U- vagy Th-tartalmuk miatt előszeretettel használják ezeket a kőzetalkotókat radiometrikus kormeghatározásra. Komolyabb gazdasági jelentősége azonban – dacára a jelenleg ismert több mint 750 foszfát-, (arzenát- és vanadát-) ásványnak – jószerével csak az apatit-csoport ásványainak van, hiszen az osztályba tartozó ásványok 80-90%-a ritka ásványnak tartható.

Az **apatitok** ismeretének azonban nemcsak a földtudományok, hanem a biológia és az anyagtudományok oldaláról is nagy a fontossága. Az élethez alapvető fontosságú foszfort az élőlények közvetve vagy közvetlenül apatitokból szerzik be. Apatitfélékből áll a gerincesek csontrendszere és fogazata.

Különböző betegségek esetén az emberi szervezetben (pl. érfalakon, vesében) sokszor képződnek foszfátásványokkal analóg, vagy azokhoz nagyon hasonló foszfátvegyületek. Apatitfélékhez hasonló szerkezetű szintetikus anyagokat a gazdasági élet számos területén egyre elterjedtebben használnak (kerámiaipar, környezetvédelem, egészségügy, nukleáris ipar stb.).

Az osztályba a **foszfát** (PO_4^{3-}), **arzenát** (AsO_4^{3-}) és **vanadát** (VO_4^{3-}) összetett anionokat tartalmazó vegyületeket soroljuk, ezek szerkezetük alapvető építőkövei. Ezek az összetett anionok tetraédes koordinációjúak, melyekben kovalens jellegű kötések vannak.

Ennél sokkal kisebb erősségű kötések létesítenek kapcsolatot az összetett anion, a kation(ok), illetve ha vannak a pótanionok között. Mivel az összetett anionban lévő kötéstávolságok általában kisebbek, mint az anion és a kation(ok) közötti távolság, ezért az összetett anion különállósága szembetűnő. Emiatt ezek a vegyületek – ahogyan például a szulfátok – kifejezetten *sótermészetűek*. Legtöbbször kis keménységűek, kicsi a stabilitásuk és nagy az oldékonyságuk.

A foszfát, arzenát és vanadát összetett anionok aránylag nagy térigényűek, ezért stabilisabb vegyületeik csak a hasonlóan nagyméretű, 2–3 vegyértékű kationokkal (pl. Ca, Rf, Y) jönnek létre. A közepes és kisméretű kationok (pl. Al, Fe, Mg) sokszor csak vízmolekulákkal együtt épülnek a szerkezetbe. A kisméretű kationok koordinációja tetraédes, a közepes méretűeké oktaédes, míg a nagyobbak hexaédes, vagy nagyobb koordinációs számúak. A foszfátok legújabb, kristálykémiailag alapon történő csoportosítása a kristályszerkezetben található koordinációs poliéderek összekapcsolódási típusait (polimerizációját) veszi alapul.

A szulfátokhoz hasonlóan a foszfátokra is jellemző, hogy ugyanazon kationhoz sokszor különböző mennyiségű, szerkezetileg eltérő elhelyezkedésű vízmolekula társulhat. A foszfátok és arzenátok szerkezetében szintén gyakori a kationhelyettesítés, a pótanionok megjelenése, valamint a P helyettesítése As, V, S, Si vagy más kation által, a jellemző összetett anionban.

Ezentúl számos olyan foszfátásványt ismerünk, ahol a PO_4 -csoport mellett az AsO_4 -, SO_4 -csoport is megtalálható a szerkezetben. Ezek a tények mind szerepet játszanak abban, hogy az ismert foszfátok és rokon ásványok száma ma már 750 körüli.

Az alosztályok részben a víztartalom (vízmentesek és víztartalmúak), részben a pótanionok hiánya, vagy megléte alapján vannak kijelölve.

2. APATIT-CSOPORT

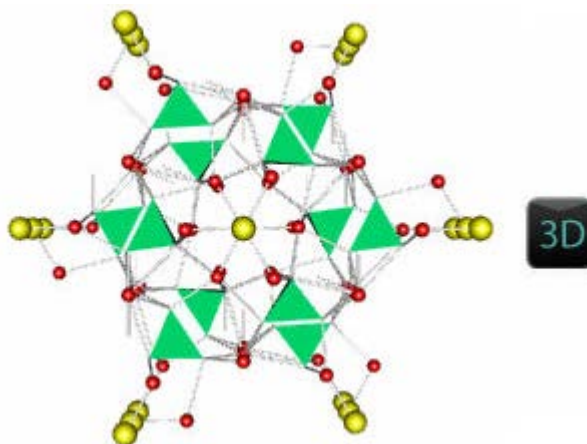
A **foszfátok** osztályának legfontosabb ásványai tartoznak ide. Rácsukban a PO_4 -tetraéderekkel együtt az általában két vegyértékű (A) kationok által meghatározott poliéderek láncot alkotva a c-tengellyel párhuzamosan helyezkednek el.

A c-tengely felőli nézetben jól látható mind az A kationok, mind a TO_4 -tetraéderek (leginkább PO_4 -tetraéderek) hexagonális elrendeződése. A Z pótanionok a láncok közötti csatornáknak találhatók. A csoport általános kémiai képlete: $\text{A}_5(\text{TO}_4)_3\text{Z}$, ahol

A = Ca, Sr, Pb, Ba (ritkábban Mn, Fe, Mg, Ni, Co, Cu, K, Na, RFF stb.),

T = P, As, V, S, Si,

Z = OH, F, Cl (ritkábban O_2 , O, CO_3 stb.)



Az apatit kristályszerkezete

Piros golyók = Ca, sárga golyók = F, OH, Cl, zöld tetraéderek = PO_4 .

Az apatitok szerkezete változatos helyettesítési lehetőségeket enged meg, mind a két vegyértékű kation (Ca^{2+}), mind az összetett anion $(\text{PO}_4)^{3-}$, mind a pótanion esetén. Figyelemre méltó, hogy szinte a fél periódusos rendszer elemei megjelenhetnek (többnyire nyomelemek formájában) az apatitokban. Az apatitszerkezetnek a kémiai helyettesítésekre való kiemelkedő alkalmasságát az ember szintetikus termékeiben a természetben ismertekhez képest a sokszorosára növelte, eddig több mint 100-féle, kémiailag különböző, apatithoz hasonló szerkezetű vegyületet hozva létre. Megjegyezzük nem öncélúan, hiszen számos szintetikus apatitfélének már ma is nagy jelentősége van, pl. az orvostudományban, vagy a radioaktív hulladékok tárolásánál.

A Ca-foszfátok magmás, üledékes és metamorf kőzetek elterjedt járulékos ásványai. A karbonáttartalmú apatitok tengeri eredetű, karbonátos üledékes kőzetekre jellemzők (foszforitok).

Az ólomtartalmú tagok ezekkel szemben viszont ólomérctelepek oxidációs zónájának jellegzetes elegyrészei.

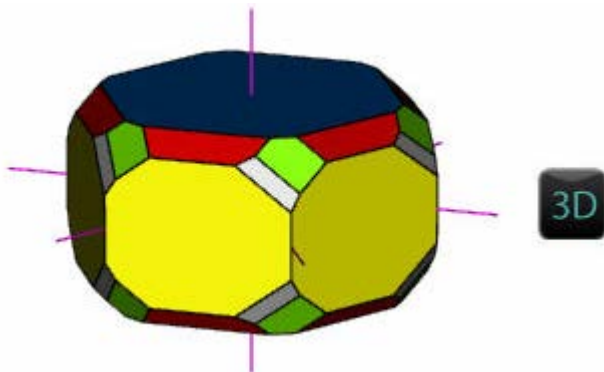
A foszfátok közül számunkra legnagyobb jelentőséggel a szorosabban vett apatitfélék rendelkeznek. A földtudományokban különösen a magmás és metamorf kőzettan, a kőzetképződési folyamatok genetikájának jobb megértésében van nagy fontosságuk. Kis mennyiségű urántartalmuk révén radiometrikus kormeghatározásra is jól felhasználhatók (hasadvány-nyom módszer). Jelentőségük az élettudományok és az anyagtudományok részéről figyelemre méltó.

Mint hogy az apatitfélék a földkéreg leggyakoribb foszfátásványai, így a foszfor legfontosabb forrásai. Másrészt a foszfor az élővilág (növényvilág, állatvilág) egyik nélkülözhetetlen kémiai eleme. Az apatitok megtalálhatók az emberi szervezetben, egyrészt a csontok, fogak, másrészt számos foszfátos kiválás elegyrészeként (ún. *bioapatit*).

Az apatitok nemcsak emiatt vannak az orvostudomány érdeklődési körében. Egyre elterjedtebben használnak ugyanis apatithoz hasonló szerkezetű kerámiákat csontok és más szövetrészek pótlására. A csontok és fogak ellenállósága folytán – mivel ezek hosszú évezredekken át fennmaradhatnak a földkéregben – a régészek, paleontológusok, sőt újabban a paleoéghajlattal foglalkozó tudósok is értékes adatokat nyerhetnek csontok, fogak apatitjának nyomelemvizsgálatával.

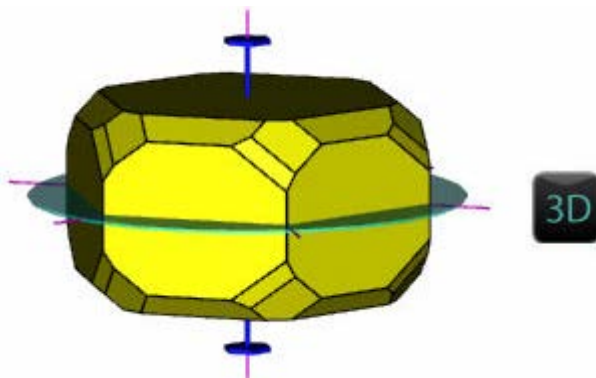
Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – hexagonális, Klórapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ – hexagonális

Krist.: kristályai zömök vagy nyúlt prizmásak, illetve táblásak. Ezt a bázis és prizma domináns kifejlődése határozza meg. Sokszor a dipiramis kifejlődése a kristályoknak dipiramisos termetet kölcsönöz. A kristályok termete tükrözi a keletkezési körülményeket: magas hőmérsékleten, olvadékból tús vagy nyúlt prizmás, alacsonyabb hőmérsékleten zömök prizmás, míg hidrotermás körülmények között zömmel táblás alkatúak kristályai. Ennél alacsonyabb hőmérsékleten finom szemcsés, vaskos, gömbös-vesés, cseppköves vagy földes kialakulású.



Az apatit kristályformái

kék = $\{0001\}$ bázislap, sárga = $\{10\bar{1}0\}$ hexagonális prizma, piros = $\{10\bar{1}1\}$ hexagonális dipiramis, zöld = $\{11\bar{2}1\}$ hexagonális dipiramis és szürke = $\{21\bar{3}1\}$ hexagonális dipiramis.



Az apatit kristály szimmetriaelemei: 1 hexagír, 1 szimmetriasík és 1 szimmetriacentrum.



Oszlopos apatit kristályok



Prizma, dipiramis és bázis kombinációja apatit kristályon



Prizma, dipiramis és bázis kombinációja apatit kristályon



Tűs apatit kristályok



Táblás apatit kristályok

Fiz.: hasadása bázis sz. jó, prizma sz. rossz; törése egyenetlen, rideg; $K = 5$, $S = 3,1-3,2$, változatos színekben ismert: zöld, kékeszöld, kék, sárga, barna, ibolya, vörös, barna, fekete, színtelen, karcos pora fehér; átlátszó, átlátszatlan, üvegfényű (földes megjelenései fénytelenek), törési felülete zsírfényű; UV-fényben fluoreszcenciát mutathat, sokszor foszforencens és általában termolumineszcens sajátosságú.



Átlátszó apatit kristály



Átlátszatlan apatit kristály



Lila színű apatit kristály



Apatit kristály repedésekkel és bázis szerinti elválásokkal



Fekete piroxén zárványok apatitban

Kém.: folyamatos elegyedés leginkább a **fluorapatit** és **hidroxilapatit** között létezik. A Ca-ot sokféle elem helyettesítheti: Sr, Ba, Mn, Fe^{2+} , Mg, RFF. Jelentősebb Sr- vagy Ba-helyettesítés átvezet a Sr- és Ba-tartalmú apatitok irányába. Az összetett anionban teljes elegyedés lehetséges a P és As között, de kis mennyiségben helyettesítheti a P-t Si és S is. A pótanionban a OH, Cl és F változatos módon helyettesítheti egymást. Az elemhelyettesítések nemegyszer zónás jellegűek, mely akár az ásvány színében is kifejezésre juthat.

Földt.-előf.: fentiek közül a fluorapatit a leggyakoribb, a klórapatit és hidroxilapatit némiképp ritkább. Járulékos kőzetalkotóként elterjedtek magmás kőzetekben, pegmatitokban, hidrotermás telérekben, regionális és kontaktmetamorf kőzetekben. Óriási fluorapatittömeg kapcsolódik alkáli magmás kőzetekhez a Hibina- és Lovozero-masszívumokban (Kola-félsziget, RUS).

Fontosabb lelőhelyek: Sukoró, Erdősmecske (HU); Macskamező, Teregova (RO), Dolní Bory, Písek (CZ), (gránitokban, pegmatitokban); Szarvaskő (HU), Kiruna, Gellivaara (S) (ultrabázisos, bázisos magmatitokban); Horní Slavkov (CZ), St. Agnes, Cornwall (GB) (greizenekben), Nagyborzsöny (HU); Sajóháza (SK) (hidrotermás telérekben); Pátka (HU); Vaskő (RO), Zillertal (A), Szljugyanka, Bajkál-tó régió (RUS) (kontakt és regionális metamorfítokban).

Ásv.társ.: fluorit, kassziterit, topáz, zinnwaldit, arzenopirit (greizenekben), turmalin, berill, almandin, albit, muszkovit (pegmatitokban), adulár, kvarc, rutil, anatóz, epidot, titanit (hidrotermás telérekben).

Gyak.felh.: vegyipar (a bányászott apatit túlnyomó részéből foszforsavat, abból műtrágyát gyártanak, a többiből elemi foszfort különböző foszforvegyületek előállítására céljából), talajjavítás, mezőgazdaság, élelmiszer-, kerámia- és ékszeripar.

Körny.: foszfor és kalcium biztosítása a bioszféra számára.

Hidroxilapatit $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ – hexagonális

Krist.: jól fejlett kristályai ritkák. Alapvetően finom szemcsés, vaskos, földes vagy porszerű halmazokat alkot, illetve opálszerű megjelenésű (kristályai szubmikroszkópos méretűek). Legtöbbször bekérgeződések, konkréciók, gömbös- vesés aggregátumok, földes hintések formájában jelenik meg, általában kalcittal szoros összenövésben.



Gömbös hidroxilapatit kiválás



Porózus, földes hidroxilapatit bekérgezés

Fiz.: (fizikai tulajdonságai a parányi kristályokból álló aggregátumokra vonatkoznak): törése földes; $K = 2-3$; $S = 2,8-3$; fehér, vajszínű, barna; karcos pora fehér; viaszfényű vagy fénytelen, áttetsző, átlátszatlan.

Kém.: a hidroxilapatitban a CO_3 -csoportot gyakran kimutatták, elhelyezkedését többféle módon megfigyelték, illetve feltételezik. Az eddigi vizsgálatok alapján az alábbiak állapíthatók meg:

1. kalcit és apatit nő össze szubmikroszkóposan;
2. a CO_3 -csoport a fluor- vagy hidroxilapatit kristallitok felületén adszorbeálódik;
3. a CO_3 -csoport a PO_4 -csoportot helyettesíti a szerkezetben;
4. a CO_3 -csoport a c-tengellyel párhuzamos csatornában helyezkedik el.

Földt.-előf.: főként üledékes környezetben képződik, karbonátos és foszfátos kőzetekben (foszforit), kalcittal szoros együttesben. Gyakoriak fosszilizálódott állatok csont- vagy fogmaradványaiból képződve, illetve madár- vagy denevér-guanótelepeken (pl. barlangokban). Kisebb mennyiségben másodlagos ásványként jelennek meg gránitok, pegmatitok és üledékes vasérctelepek mállási zónáiban.

Fontosabb lelőhelyek: Tornaszentandrás, Beremend (fosszilis csontokból képződve), Vászoly, Pécsely (foszforitban), Aggtelek, Piszke (barlangi guanóban); Mszana Dolna, Wadowice (PL), Igric- és Meziádi-barlang, Bihar-hg. (RO), Rahó, Davideny (UA).

Ásv.társ.: kalcit, gipsz, illit, sziderit, illetve más Ca-tartalmú foszfátok.

Gyak.felh.: vegyipar, talajjavítás, élelmiszeripar, mezőgazdaság. A bányászott apatitok kb. 80%-a üledékes eredetű, karbonáttartalmú hidroxilapatit.

Szkorodit $\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – rombos

Krist.: kristályai táblás, dipiramisos vagy prizmás termetűek. Legtöbbször bekéregzések, gömbös-vesés aggregátumok vagy porszerű halmazok formájában ismert.



Gömbös-vesés szkorodit

Fiz.: nem hasad, törése egyenetlen, kagylós; $K = 3,5-4$, $S = 3,3$; színtelen, szürke, halványzöld, penészzöld, kék, ibolya, barna; karclosi pora fehér vagy szürke; üveg- vagy gyémántfényű; áttetsző, átlátszatlan.

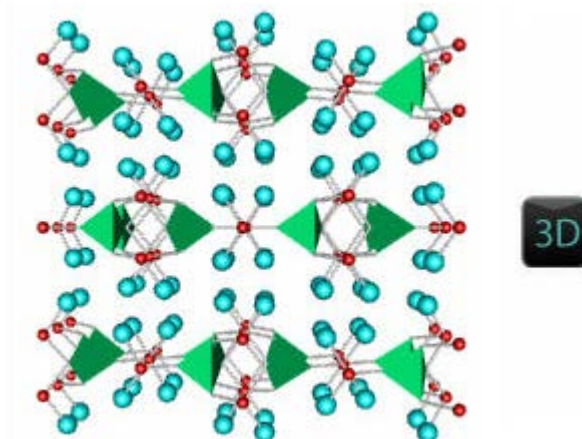
Földt.-előf.: másodlagos eredetű, As-ban gazdag ércesedések oxidációs övében vagy a meddőhányókon otthonos, legtöbbször arzenopirit vagy As-tartalmú pirit mállásterméke. Legjobb kristályai hidrotermás telérekben találhatóak. Néhány lelőhely: Nagybórszöny, Recsk, Lovasberény (HU); Szászabánya, Oravica (RO), Rozsnyó, Szomolnok, Selmecebánya (SK), Djebel Debar (Algéria), Bou Azzer (Marokkó), Tsumeb (Namíbia).

Ásv.társ.: arzenopirit, arzeniosziderit, farmakosziderit, mimetezit, goethit, gipsz, jarosit.

Körny.: jelenléte egyéb vízdékony As-ásványokra utal, melyekkel együttesen növekszik az As mennyisége a felszíni vizekben.

3. VIVIANIT-CSOPORT

A csoport tagjai közül a **vivianit** a leggyakoribb foszfát, mely pirit vagy markazit és foszfáttartalmú oldatok egymásra hatása során keletkezik oxigénszegény – általában üledékes, ritkábban hidrotermás – környezetben. A vivianit szerkezetében a Fe^{2+} kation kétféleképpen koordinált oktaéderei – $\text{Fe}^{2+}\text{O}_4\{\text{H}_2\text{O}\}_2$ - és $\text{Fe}^{2+}\text{O}_2\{\text{H}_2\text{O}\}_4$ -oktaéderek – illetve PO_4 -tetraéderek kapcsolódnak össze, egy láncot alkotva az *a*-tengely irányában. A láncok összekapcsolódásából olyan rétegek jönnek létre, melyek a (010) síkkal párhuzamosak. Ezeket a rétegeket gyenge hidrogénkötés kapcsolja össze a *b*-tengely irányában. A vivianit a kristályok termete, {010} sz. kitűnő hasadása, kis keménysége révén egyaránt nagyon hasonlít a gipszhez (csak nem színtelen, hanem kék színű).



A vivianit kristályszerkezete

Piros golyók = Fe, világoskék golyók = H₂O, zöld tetraéderek = PO₄

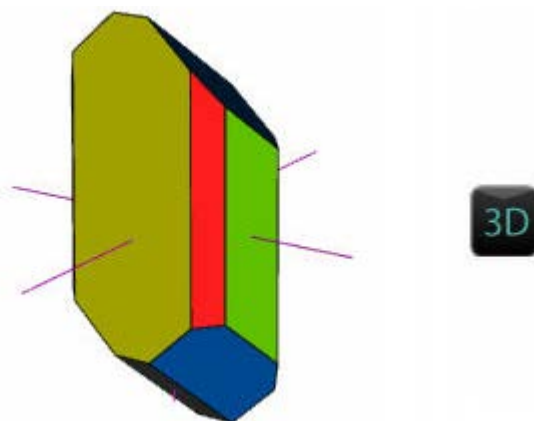


Táblás vivianit kristály

Az **eritrin** és az **annabergit** a leggyakoribb másodlagos Co- és Ni-ásványok, érctelepek oxidációs zónájában jelennek meg. A kristályszerkezetük hasonlósága okán a vivianittal egyező fizikai és morfológiai sajátságokkal rendelkeznek.

Vivianit $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ – monoklin

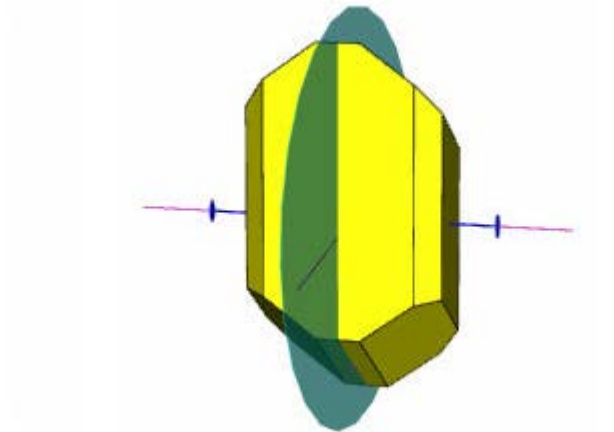
Krist.: kristályai nyúlt vagy zömök prizmás, illetve táblás vagy léces termetűek. A kristályok sokszor legyező, csillag alakú, vagy tűs-sugaras aggregátumokká csoportosulnak. Gyakran gumós konkréciók vagy földes és porszerű halmazok formájában jelenik meg.



A vivianit kristályformái

Sárga = {100} véglap, zöld = {010} véglap, szürke = $\{\bar{1}01\}$ véglap, piros = {110}

monoklin prizma és kék = $\{\bar{1}11\}$ monoklin prizma.



A vivianit szimmetriaelemei: 1 digír, 1 szimmetriasík és 1 szimmetriacentrum.



Vivianit táblás kristálya



Oszlopos vivianit kristályok



Vivianit kristályok kagylóhéjban



Földes vivianit konkréción



Földes vivianit pecséték agyagban



Porszerű vivianit tőzegben

Fiz.: hasadása $\{010\}$ sz. kiténő, hasadási lemezei jól siklathatók és hajlíthatók (ez a sajátága nagyon hasonlít a

gipszhez); $K = 1,5-2$; $S = 2,68$; frissen színtelen és átlátszó, levegőn azonban az oxidáció hatására világoskék, zöldeskék, később sötétkék, végül fekete színű lesz (földes megjelenésében legtöbbször világoskék); karcolási pora színtelen vagy világoskék; áttetsző, átlátszatlan; üvegfényű (a kitűnő hasadási lapon gyöngyházfényű), földes változatai fénytelenek.

Kém.: a Fe^{2+} -ot kis mennyiségben Mn, Ca és Mg helyettesítheti. A Fe^{3+} jelenléte és mennyisége jelzi az oxidáció mértékét. Ezt jelzik a kristályok színének sötétedése, illetve a felszínükön megjelenő, Fe^{3+} -tartalmú, porszerű vörösbarna bevonatok is.

Földt.-előf.: elterjedt ásvány agyagkőzetekben (kékagyag), recens alluviális üledékekben, glaukonitos, foszfátos, vasas és szerves üledékekben (tőzeg- és lignitlepekben): Lábod, Bagamér, Létavértes (gyepvasércben), Szeged, Egyházaskesző, Alsótelekes (növényi maradványokat tartalmazó agyagokban), Hajós (tőzegtalajban). Ritkábban található hidrotermás ércesedésekben: Dobsina, Kőrmöcbánya (SK), Illoba, Herzsabánya, Óradna (RO).

Ásv.társ.: goethit, pirit, markazit, gipsz, jarosit (üledékekben), pirit, markazit, kalcit, barit (hidrotermás ércesedésekben).

Gyak.felh.: egyes lelőhelyeken festékalapanyagként bányászták.

4. FELADATOK

Megoldások:	láthatók	nem láthatók
--------------------	----------	--------------

1. Sorolja fel a foszfátok általános jellemzőit!

Megoldás: legnagyobb változatosságban a földkéreg felszín közeli zónáiban és a felszínen található meg. Nagy elemgazdagságban ismertek ércesedések, ércindikációk oxidációs övében. Ezekről kivételt képeznek a magmás és metamorf kőzetekben járulékos kőzetalkotóként legtöbbször jelenlévő apatitok, melyek a foszfátok messze leggyakoribb ásványai. Az osztályba a foszfát $(PO_4)^{3-}$ és arzenát $(AsO_4)^{3-}$ összetett anionokat tartalmazó vegyületeket soroljuk. Ezek az összetett anionok tetraéderezes koordinációjúak, melyekben kovalens jellegű kötések vannak. Sokkal kisebb erősségű kötések létesítenek kapcsolatot az összetett anion, a kation(ok) között.

2. Melyek az apatitok legfontosabb tulajdonságai?

Megoldás: rácsukban a PO_4 -tetraéderekkel együtt az általában két vegyértékű (A) kationok által meghatározott poliéderek láncot alkotva a c-tengellyel párhuzamosan helyezkednek el. A Z pótanionok a láncok közötti csatornáknak találhatók. A csoport általános kémiai képlete: $A_5(TO_4)_3Z$. Az apatitok szerkezete változatos helyettesítési lehetőségeket enged meg, mind a két vegyértékű kation, mind az összetett anion $(PO_4)^{3-}$, mind a pótanion esetén. A legfontosabb Ca-foszfátok magmás, üledékes és metamorf kőzetek elterjedt járulékos ásványai. A karbonáttartalmú apatitok viszont tengeri eredetű, karbonátos üledékes kőzetekre jellemzők.

3. Mi az apatitok jelentősége a bioszféra számára?

Megoldás: az apatitfélék a földkéreg leggyakoribb foszfátjai, így a foszfor legfontosabb forrásai az élőlények számára. A foszfor ugyanis az élővilág (növényvilág, állatvilág) számára az egyik nélkülözhetetlen kémiai elem. Az apatitok megtalálhatók az emberi szervezetben is, egyrészt a csontok, fogak komponensei, másrészt számos foszfátos kiválás elegyrészei (ún. bioapatit). Az apatitok nemcsak emiatt vannak az orvostudomány érdeklődési körében. Egyre elterjedtebben használnak ugyanis apatithoz hasonló szerkezetű kerámiákat csontok és más szövetrészek pótlására.

4. Melyek az apatitok jellegzetes tulajdonságai?

Megoldás: kristályai változatos termetűek, magas hőmérsékleten tűsek, alacsonyabb hőmérsékleten

táblások, kis hőmérsékleten (üledékes körülmények között) viszont bekéregzések, gömbös-vesés halmazok, vagy földes aggregátumok formájában jelenik meg. Hasadása a bázis szerint közepes, UV-fényben gyakran fluoreszkál, vagy foszforeszkál. Kémiai szempontból eléggé stabil fázisok.