

بررسی آپاتیت‌ها

ایشته :

ترابعلی براتعلی

دانشیار دانشکده علوم

چکیده :

دیرزمانی است که آپاتیت‌ها را به صورت طبیعی می‌شناسند (۱ و ۲) با این‌همه در بررسی آنها تا این بیست ساله اخیر پیشرفتی صورت نگرفته بود. این پیشرفت مخصوصاً سرهون استفاده سیستماتیک از تکنیک‌هایی از قبیل : دیفراکسیون اشعه X با دقت بسیار زیاد ، اسپکترومتری مادون قرمز نمونه‌های پلی کریستالین و بالاخره جدیداً R.P.E و N.M.R. و اسپکتروسکوپی لومی نسانس می‌باشد . منشأ پژوهش‌های متعدد جدیدی که به این ترکیبات اختصاص داشته است همانا نقش سهمی است که آپاتیت‌های فسفو - کلسیک در زمینه‌های مختلف ایفاء می‌کنند . این آپاتیت‌ها بحالت طبیعی در بیشتر رگه‌های فسفات‌ها وجود دارند . و از اینرو یکی از مواد اولیه مهم تهیه کودها را تشکیل می‌دهند (۳) . از طرف دیگر آپاتیت رسوبی تقریباً ۱۵ تا ۹۰ بار بیش از سنگ‌های دیگر حاوی اورانیوم است (۴) ، و بعضی از صاحب نظران بر این عقیده‌اند که این آپاتیت بهترین کانی سبزان اورانیوم می‌باشد (۵) . در زمینه دیگر آپاتیت‌ها بخش کانی بافت‌های استخوانی را تشکیل می‌دهند و بدین سبب در واکنش‌های فیزیولوژیکی یا پاتولوژیکی بافت‌ها دخالت دارند (۶) . بالاخره دارای خواص تعویض‌یونیها (۷ تا ۱۲ و ۱۳ تا ۱۴) و خواص لومی نسانس جالبی می‌باشند (روشنایی و لایزر) (۱۳ و ۱۴) .

ترکیب آپاتیت‌ها بطور کلی با فرمول :



مستناظر است .

از این فرمول میتوان استخلاقیهای گوناگونی را پیش‌بینی کرد :

یونهای Me میتوانند کاتیون‌هایی از قبیل Ca^{++} ، Sr^{++} ، Ba^{++} (۱۰ تا ۲۸) باشند و یا

کاتیونهایی از قبیل Pb^{++} (۲۹ تا ۳۴) ، Cd^{++} (۳۵) ، Eu^{++} (۳۶) و Sn^{++} (۳۷) باشند. بالاخره کاتیونهای یک ظرفیتی گوناگونی از قبیل Na^+ ، K^+ و دو ظرفیتی از قبیل Be^{++} ، Mn^{++} ، Mg^{++} ، Cu^{++} ، Zn^{++} ، Co^{++} و Ni^{++} (۴۱ تا ۴۴ و ۱۳۷ تا ۱۳۹) و سه ظرفیتی از قبیل Al^{+++} (۴۵) و Eu^{+++} (۴۶) و خاکهای نادر (۴۷ و ۴۸) میتوانند بجای ایونهای Me بطور جزئی جانشین شوند. گروههای XO_4 میتوانند از ایونهای PO_4^{--} (۶ تا ۴۴ و ۱۳۷ تا ۱۴۶) ، AsO_4^{--} (۲۷) ، MnO_4^{--} ، CrO_4^{--} ، VO_4^{--} (۲۷ ، ۲۸ ، ۳۱ ، ۳۲ ، ۳۴ ، ۵۵ و ۵۶) ، SiO_4^{--} (۵۷ تا ۵۹) و GeO_4^{--} (۶۰ تا ۶۷) و بطور جزئی از ایونهای SO_4^{--} ، SeO_4^{--} (۶۰) و CO_3^{--} (۶۱) تشکیل شده باشند. بالاخره پژوهشهای مختلف نشان داده است که ایونهای CO_3^{--} میتوانند بجای ایونهای XO_4 قرار گیرند (۶۸ تا ۸۰) معذک طبعیت دقیق این استخلاف هنوز بطرز متیقن شناخته نشده است.

ایونهای Y از آنیونهای گوناگون یک ظرفیتی یا دو ظرفیتی تشکیل می شوند. در این مقاله این نوع استخلافها را مورد بررسی دقیقتر قرار میدهم.

از طرف دیگر، ترکیب آپاتیتها میتواند بنحو بارزی با ترکیبی که در فرمول بالا نمایش داده شده اختلاف داشته باشد؛ چنانکه از پژوهشهای متعددی که (۸۱ تا ۸۵) به آپاتیت های فسفو-کلسیک اختصاص داشته است باین نتیجه رسیده اند که ترکیب آنها میتواند بین فسفات اوکتو کلسیک:



و هیدروکسی آپاتیت فسفو-کلسیک:



تغییر کند. عموماً وجود این نوع آپاتیت های غیر استیوکیومتری را در بررسی آپاتیت های راسب به ثبوت رسانده اند. معذک نواقصی در این باره در بعضی از آپاتیت هایی که در حرارت بالا تهیه کرده اند و یا مورد بررسی قرار داده اند مشاهده شده است؛ چنانکه در مورد کلروآپاتیت فسفو-کلسیک این نقص همراه با تغییر تقارن شبکه بوده است، این مطلب بعداً بیان می شود (۸۶). مونو کریستالهای فلوئوروآپاتیت که در حرارت های بالا تهیه شده اند (۸۷) نیز همینطور بوده اند؛ این دسته اخیر از حیث ایونهای فلوئورورقیصه هایی از خود نشان میدهند. اندازه گیری شیمیائی (دوزاژ) وجود این حفره ها را به ثبوت نرساند بلکه بوسیله R.P.E توانستند آنها را بشناسند؛ در واقع تحت اثر اشعه X ممکن است در این حفره ها الکترونی تثبیت شود و مرکزهای پارامیتریک گوناگونی بوجود آید و این مراکز را به آسانی میتوان با روشهایی از قبیل R.P.E مشخص کرد (۸۸ و ۸۹).

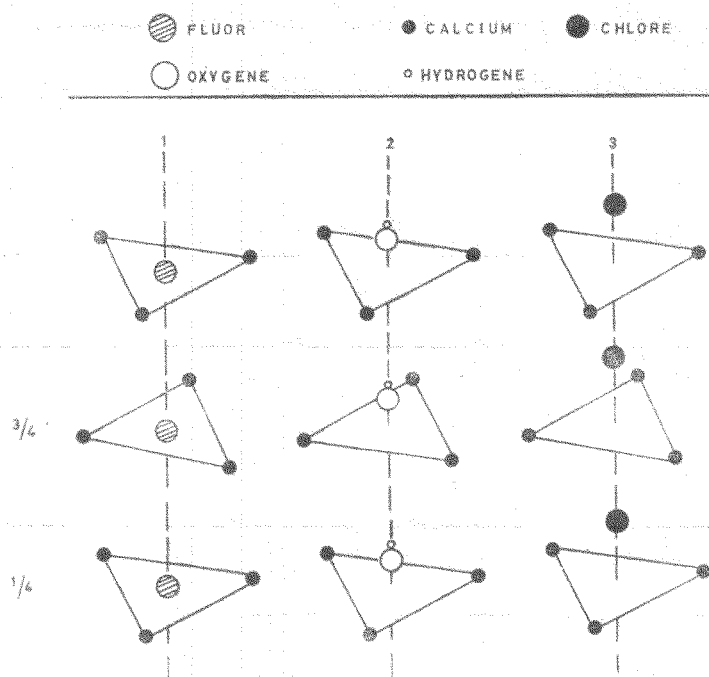
ساختمان آپاتیت موضوع تحقیقات بسیاری بوده است. در ۱۹۳۰ نارای - زابو (Naray - Szabo) (۹۰) و مهمل (Mehmel) (۹۱) ساختمان فلوئور و آپاتیت فسفو - کلسیک :



را مشخص کردند واحد شبکه آن از هکزاگونال تشکیل یافته و به گروه فضائی $P6_3/m$ متعلق است (۹۲)، و با ساختمان هیدروکسی آپاتیت فسفو - کلسیک کاملاً مشابه است (۹۳ تا ۹۵) :



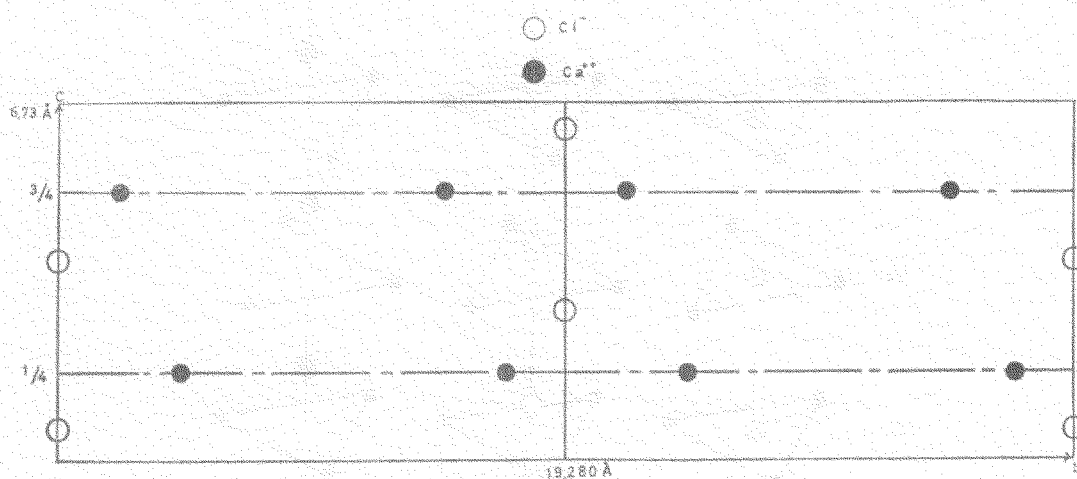
واحد شبکه این آپاتیت را در شکل ۱ نشان داده ایم. شبکه آپاتی از اجتماع ایونهای PO_4^{3-} و ایونهای Ca^{++} تشکیل یافته است. مواضع ایونهای کلسیم بردونوعند :



شکل ۱ : تصویر هیدروکسی آپاتیت بر صفحه قاعده واحد شبکه ای هکزاگونال (از Kay, Young et Posner (۹۲)).

یکدسته که با CaI نشان میدهم بر محورهای سه گانه قرار دارند، دسته دیگر CaII بر محورهای هلیکوییدی (پیچی) واقعند. ایونهای کلسیم موضع II مثلثهای متساوی الاضلاعی که بر محور هلیکوییدی (پیچی) عمودند تشکیل میدهند؛ این مثلثها هر یک از دیگری با دوران ۶۰ درجه و انتقال نیم واحد شبکه در طول محور هلیکویید بدست می آیند. بعلاوه ایونهای CaII در اطراف تونلهائی قرار دارند که در داخل آنها ایونهای فلوئور یا هیدروکسیل (و در مورد کلسرو آپاتیت ایون کلر) موجود است. با اینهمه

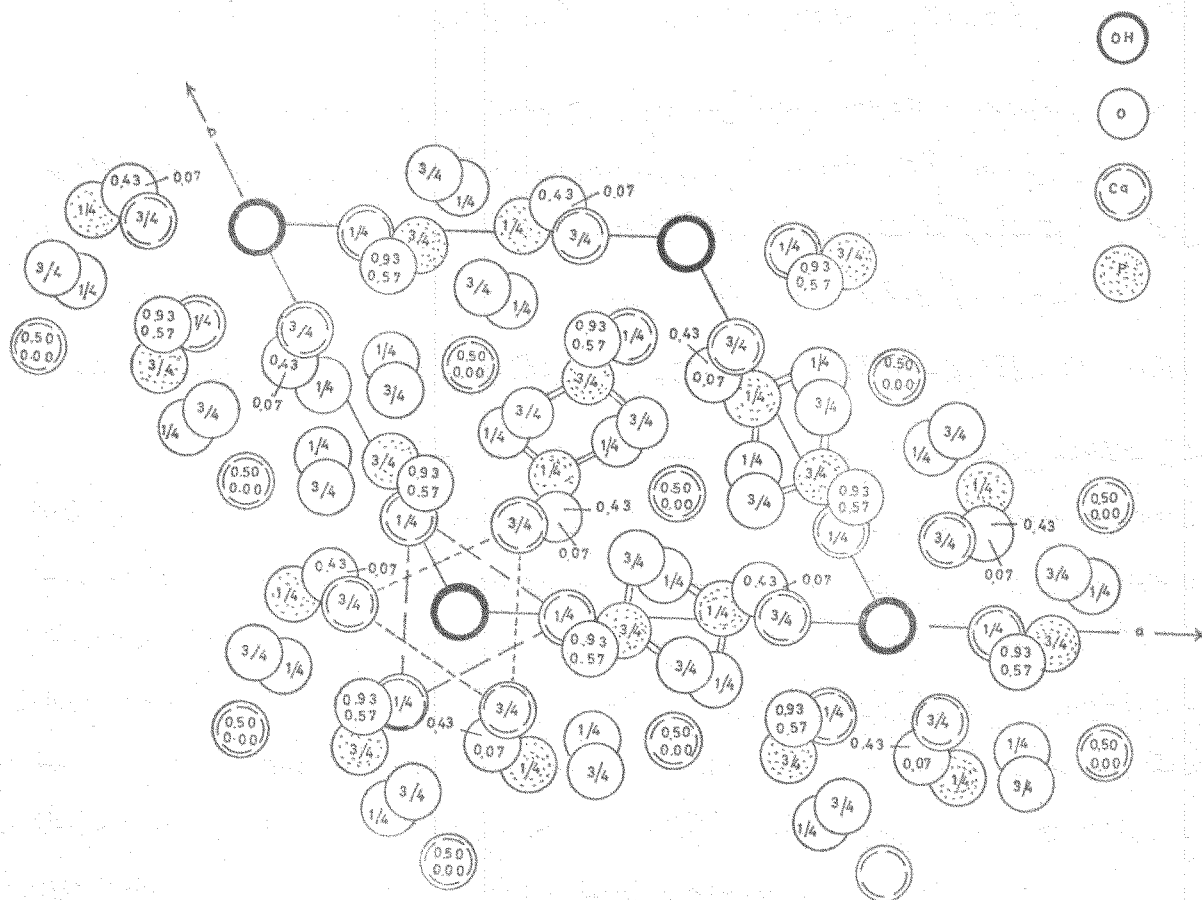
این ایونها در طول محور هلیکوئیدی موضع مشابهی را اشغال نمیکنند. شکل ۲: ایونهای فلوئور در فلوئور و آپاتیت در محل تقاطع مثلتهای Ca_{II} با محورهای هلیکوئیدی قرار دارند. اما ایونهای هیدروکسیل در صفحههای مثلتهای Ca_{II} واقع هستند، وبدون هیچ تفاوتی در بالا یا در پایین این صفحهها به طریقی قرار گرفتهاند که پروتونها از ایونهای Ca_{II} تا آنجا که ممکن است دور باشند (۹۶). این توزیع ایونهای هیدروکسیل موجب یک بی نظمی آماری در طول محور هلیکوئیدی می گردد. چنانکه Arends اظهار داشته است، طول متوسط زنجیرههای هیدروکسیل که در یک جهت قرار دارند تقریباً ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ Å می باشد. وتغییر جهت در مواضع حفره ای OH^- رخ میدهد (۹۷). وی با استفاده از اندازه گیری درنگ (relaxation) دی الکتریک، نشان داده است که در حرارت معمولی ۲۷۰ K. انرژی میتواند موجب تغییر جهت دی پل ها (دوقطبی ها) بشود. جهت زنجیره های OH^- اخیراً نیز بوسیله Elliott (۹۸) به ثبوت رسیده است. مشاهدات وی به تشخیص گروه فضائی هیدروکسی آپاتیت (P21/b) انجامید. کاهش تقارن مشهود را میتوان به پیدایش منظم ستونهای از ایونهای OH^- نسبت به یکدیگر ربط داد.



شکل ۲: مواضع ایونهای F^- ، OH^- و Cl^- نسبت به صفحههای Ca_{II}^{++} در طول محور (از Young et Elliott (۹۶)).

مشاهدات مشابه در مورد کلروآپاتیت فسفو- کلسیک نیز انجام گرفته است. ایونهای کلر در کلروآپاتیت فسفو- کلسیک برخلاف آنچه مدتها تصور می کردند در نیمه فاصله های صفحههای Ca_{II} قرار ندارند (۹۹)، اما برای هر ایون کلر دو موضع ممکن وجود دارد (شکل ۳). و آنگاه کلروآپاتیت در سیستم مونو کلینیک متبلور می شود (گروه فضائی P21/b). واحد شبکه مونو کلینیک از واحد شبکه ای هگزا گونال بوسیله مضاعف شدن یکی از یال های a بدست می آید: در این امتداد ایونها کلر به تناوب (از هر ردیف به ردیف دیگر) هر یک از دو موضع ممکن را اشغال می کند.

پرنه (Prener) نیز ثابت کرده است که کلروآپاتیت مونوکلینیک فقط در حرارت‌های پائین پایدار است (۸۶): در حدود 200°C یک تغییر شکل منظم - بی‌نظمی بوجود می‌آید که موجب ساختمان هگزاگونال می‌گردد. بعلاوه کاروآپاتیت فقط هنگامی دارای تقارن مونوکلینیک است که به استوکیومتری نزدیک باشد؛ در واقع وجود حفره‌ها یا یونهای بیگانه در ستونهای یونهای کلر موجب بی‌نظمی در مواضع یونهای مزبور می‌گردد، و در نتیجه به تقارن سیستم هگزاگونال بازگشت می‌نماید (۸۶).



شکل ۳: تصویر مثلثی یونهای $\text{Ca}_{\text{II}}^{++}$ و یونهای Cl^- بر صفحه 10,0
(از Prener (۸۶)).

اوبررسی ساختمانی آپاتیت‌ها میتوان بعضی از خواص شیمی - فیزیکی آنها مشخص کرد، و بخصوص واکنشهای گوناگون استخلاف را که بستگی به وجود تونلها دارند تعیین کرد؛ زیرا در این مورد نیز مانند ژئولیت‌ها، تونلها برای انتقال و انتشار راههای ممتازی تشکیل میدهند.

بدین ترتیب یونهایی که در تونلها قرار گرفته‌اند میتوانند به سرعت در طول آنها انتقال یابند و هرچه قطر تونل بیشتر باشد سرعت این انتقال بیشتر است. و بدین طریق میتوان موجبات تعویض یونها

را تشخیص داد (۷، ۱۱، ۱۲ و مونتگومری همکاران). با توجه به همین امکانات مهم انتقال یونک (Young) والیوت (Elliott) توانستند از مولوکریستال کلروآپاتیت فسفو - کلسیک به تهیه مولوکریستال هیدروکسی آپاتیت نائل شوند (۱۰۰). واکنشهای جانشینی درحالت جامد نیز به همین منوال است، این واکنشها توسط Walleys بررسی شده اند. وی نشان داده است که بخصوص مخلوطی از هیدروکسی آپاتیت و فلوئوروز کلسیم در حرارت ۸۵۰°C ظرف چند دقیقه به تشکیل فلوئوروآپاتیت منجر می گردد (۱۰۱ و ۱۷۰).



واکنشهای دیگری از همین نوع را میتوان با هیدروکسی آپاتیت تحقق داد؛ بدین ترتیب استخلاف ایونهای هیدروکسیل بوسیله ایونهای Cl^- ، ویا بطور جزئی بوسیله ایونهای Br^- انجام می گیرد (۱۷۰). به همین روش والایس (Wallaeys) برای نخستین بار به تهیه آپاتیت فسفو - کلسیک کربناته توسط واکنش گاز کربنیک خشک بر هیدروکسی آپاتیت فسفو - کلسیک در حدود ۹۰۰°C نائل گردید (۱۰۲).



هنگام عمل، ایونهای کربنات بجای ایونهای هیدروکسیل قرار می گیرند، در این استخلاف یک ایون کربنات بجای دو ایون هیدروکسیل قرار می گیرد. چند پژوهنده، این عمل را در مورد آپاتیت های استرونتیک و باریتیک نشان داده اند (۲۲، ۲۶، ۳۱، ۴۱، ۵۱ و ۱۰۵). اما این محققین در مورد آپاتیت های کلسیک یا استرونتیک به تهیه آپاتیت های کربناته که حاوی یک ایون کربنات در مول باشد نایل نشدند. اخیراً در آزمایشگاه شیمی معدنی، دانشکده علوم، دانشگاه پل ساباتییه (تولوز)، آپاتیت کربناته فسفو - استرونتیک که تقریباً استوکیومتریکی می باشد تهیه شده است (۱۰۶). نادال و بولل به خصوص نشان داده اند، که این آپاتیت ها مانند کلروآپاتیت فسفو - کلسیک، هنگامیکه میزان کربناتاسیون آن از ۹۰ ایون کربنات در مول تجاوز کند از تقارن هگزاگونال دور می شود (۱۰۷).

وجود این نوع آپاتیت های کربناته که در آنها ایون کربنات بجای ایونهای هیدروکسیل قرار می گیرد، روزگار درازی مورد انتقاد بوده است؛ آپاتیت های کربناته طبیعی از قبیل فرانکولیت ها یا داهلیت ها که با آپاتیت های کربناته فوق الذکر تفاوت فاحش دارند خیلی بیشتر از آپاتیت های ساختمانی مورد پژوهش واقع شده اند، و آنها را مدت مدیدی تنها آپاتیت های کربناته ممکن الوجود تصور می کردند (۶۹، ۷۳، ۷۶، ۷۸ و ۱۰۸).

اما امروز میتوانند آپاتیت های کربناته مشابه آپاتیت های کربناته طبیعی تهیه کنند (۷۷، ۸۰، ۱۰۹ و ۱۱۰). و بطور کلی وجود دو نوع آپاتیت کربناته کامل متمایز را پذیرفته اند:

- آپاتیت‌های کربناته نوع A که در آن‌ها ایونهای کربنات بجای ایونهای هیدروکسیل استخلاف می‌شوند (۱۰۹، ۱۱۰ تا ۱۱۲) .

- آپاتیت‌های کربناته نوع B که در آن‌ها ایونهای کربنات مواضع ایونهای فسفات را اشغال می‌کنند (۸۰، ۱۱۳ و ۱۱۴) .

بخصوص با استفاده از اسپکترومتری جذب مادون - قرمز با اطمینان میتوان این دو نوع آپاتیت کربناته را بوسیله موضع نوارهای (باند) مربوط به ایونهای کربنات تشخیص داد (۱۱۳ تا ۱۱۵) .

استخلاف نوع دیگری که برایونهای متمرکز در تونل‌ها مورد بحث فراوان قرار گرفته است و هنوز هم پژوهش درباره آنها ادامه دارد (۱۱۷، ۱۱۸، ۱۱۹، ۱۲۰ تا ۱۲۹) مربوط است به ایونهای O^{2-} که تعریف اکسی آپاتیت‌های :



بر آن مبتنی است . پیچیدگی این مسأله در این است که بعضی از محققین ترکیبات حاوی یک ایون O^{2-} وابسته به یک حفره یا حاوی دو ایون O^{2-} در واحد شبکه را نیز اکسی آپاتیت می‌نامند (۱۲۳، ۱۲۶، ۱۳۰ و ۱۳۱) . و بعضی دیگر اصطلاح اکسی آپاتیت را به ترکیباتی که حاوی تونلهائی هستند که در آنها تماماً ایونهای O^{2-} و حفره‌ها با تعداد مساوی قرار دارد ، از قبیل :



تخصیص می‌دهند . و بنابراین تعریف ترکیباتی از قبیل (۱۲۶) :



با

اکسی آپاتیت به شمار نمی‌آیند ، و میتوان آنها را دی اکسی آپاتیت نام گذاری کرد . وجود حفره‌ها در تونلهای شبکه آپاتیتی مدتی دراز موضوع بحث و اختلاف در باره تشکیل اکسی آپاتیت‌ها و آپاتیت‌های کربناته نوع A بوده است (۱۲۲، ۱۲۶، ۱۳۲ و ۱۳۳) ، زیرا ملاحظه شده است که اجتماع ایون - حفره در تونلها تقارن گروه $P6_3/m$ را محفوظ نمی‌دارد ؛ در اینجا اسکان توزیع آماری ایونها و حفره‌ها را در نظر نمی‌گرفته اند . بعد از آنکه نتایج درباره آپاتیت‌های کربناته از نوع A بدست آمد این اختلاف نظرها عملاً از بین رفت ، اما غیر از دشواریهای مربوط به کریستالوگرافی در بررسی اکسی-آپاتیت‌ها مسائل متعدد دیگری از لحاظ شیمیائی یا شیمی - فیزیکی بوجود آمده است .

پژوهشهای مربوط به اکسی آپاتیت فسفو - کلسیک در واقع در سال ۱۸۸۳ (۱۱۷) آغاز گردیده
و از آن به بعد محققین متعددی گمان کرده اند که به تهیه این اکسی آپاتیت نائل شده اند ، بدون
آنکه دلیل قاطعی بوجود آن ارائه داده باشند . کارهای آنها بوسیله تحقیقات بعدی مردود شناخته شده
است (۱۷، ۲۷، ۲۸، ۱۱۹، ۱۲۰، ۱۲۱، ۱۲۳) . محققین دیگر کوشیده اند که شرایط وجود و پارامترهای
کریستالوگرافی این آپاتیت را با استفاده از نتایج حاصل درباره مجتمعائی از قبیل دی - اکسی آپاتیت ها
که ذکر آن گذشت معین کنند (۱۲۶) . بنظر میرسد که این تحقیقات را باید مشکوک دانست .

برعکس وجود اکسی آپاتیت های فسفو - استرنسیموم یا فسفو - بارییم کمتر مورد اختلاف نظر قرار
گرفته است . شرایط تشکیل این ترکیبات را بیشتر بررسی کرده اند (۲۷، ۲۸، ۱۲۴) و در بعضی از پژوهشهای
جدید انواع گوناگون این آپاتیت مطرح شده است . نتایج این بررسی ها را نیز باید مشکوک تلقی کرد
(۱۲۶، ۱۲۷) .

اکسی آپاتیت سرب نیز به همین گونه است ، و محققین مختلف (۲۰، ۱۲۶ و ۱۲۹) آنرا مورد بررسی
قرار داده اند . وندراچک (Wondratschek) با بررسی کریستالوگرافی آن توانست خطوط (raies) ظریف
ساختمانی را نشان دهد (۳۰) . این پدیده را بعنوان مضاعف شدن واحد شبکه هگزاگونال در طول محور
c تعبیر کرد . این مضاعف شدن برای برقراری تقارن $P6_3/m$ این واحد شبکه نیز لازم بود . این توصیف
تا اندازه ای با آنچه پرنه درباره کلروآپاتیت - فسفو - کلسیک (۸۶) ، ویا نادال و بونل درباره آپاتیت های
فسفو - استرنسیموم کربناته از نوع A (۱۰۷) پیشنهاد کرده بودند اختلاف داشت .

بالاخره نوع دیگر استخلاف جدیداً بوسیله Simson (۱۳۶) بیان شده است . آپاتیت فسفو -
کلسیکی که بوسیله این محقق تهیه شده است تحت عنوان آپاتیت غنی - اکسیژن آمده است . از شکستن
این آپاتیت بوسیله اسید یا در حرارت بالاتر از ۸۰°C اکسیژن مولکولی آزاد می گردد که ۲۱ درصد
وزن آنست .

BIBLIOGRAPHIE

- 1—SAINTE CLAIRE DEVILLE, CARON : C.R. Acad. Sci., 1858, **47**, 985.
- 2—GUSTAV-ROSE : Annalen der Physik, 1827, **2** (B19), 185.
- 3—R. SAINT-GUILHEM : C.R. Coll. Int. Phos. Min. Solides Toulouse-16-20 Mai 1967, p. 10.
- 4—A.Z. VINOGRADOV : Geoch. Intern., 1956, **1**, 1.
- 5—Z.S. ALTSCHULER, R.S. CLARKE : Geoch. et Cosmoch. Acta, 1958, **13**, 127.
- 6—Symposium international annuel sur les tissus calcifiés organisé depuis 1963.
- 7—G. MONTEL : C.R. Acad. Sci., 1956, **242 C**, 1182.
- 8—H.G. Mc CANN : J. Biol. Chem., 1953, **201**, 247.
- 9—A. KNAPPOWST : Angew. Chem., 1956, **68**, 371.
- 10—W. RATHJE : Z. Pflanzernähr. Dunk. Bodenk, 1957, **77**, 156.
- 11—G. WRICHT : Thèse de Docteur Ingénieur, Toulouse 1969, Ann. Chim. 1970, **5**, 39.
- 12—F. SAMEC : Thèse de Docteur Ingénieur-Toulouse 1965.
- 13—R. MAZELSKI, R. HOPKINS, W.E. KRAMER : J. of Crystal Growth 1968, **3**(4), 360.
- 14—G. PETIT LE DU : Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 1970, **7**(2), 100.
- 15—J.R. VAN WAZER : Phosphorus and its compounds, Vol. I, Chemistry New-York, 1958 Interscience Publisher.
- 16—G. TRÖMEL, H. J. HARKORT, W. HOTOP : Z. Anorg. Chem., 1948, **256**, 253.

- 17—R. WALLAEYS : Thèse Paris 1952; *Ann. Chim.*, 1952, **7**, 808.
- 18—G. MONTEL : Thèse Paris 1956; *Ann. Chim.*, 1958, **3**, 332.
- 19—H. BRASSEUR : *Bull. Soc. chim. des Belges*, 1953, **62**, 383.
- 20—R.C. ROPP, M.A. AIA. C.W.W. HOFFMAN, T.J. VELCKER, R.W. MOONEY: *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 1163.
- 21—R. KLEMENT : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1939, **242**, 215.
- 22—A.N. AKHAVAN-NIAKI : Thèse, Paris, 1959; *Ann. Chim.*, 1961, **6**, 51.
- 23—R.L. COLLIN : *J. Amer. Soc.*, 1960, **82**, 5067.
- 24—R. KLEMENT, P. DIHN : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1938, **240**, 31.
- 25—R. PLUMIER : *Bull. Class. Sci., Acad. Roy. Belg.*, 1937, **43**, 340.
- 26—S. MOSHANI-KOUTCHESFEHANI : Thèse Paris 1961.
- 27—H. BAUER : *Habilitationschrift*, Karlsruhe, 1963.
- 28—W. BALZ : *Dissertation*. T.H. Karlsruhe, 1961.
- 29—R. KLEMENT : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1938, **237**, 161.
- 30—H. WONDRATSCHEK : *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, 1953, **99**, 113.
- 31—G. ENGEL : *Naturwissenschaften*, 1970, **57**, 355.
- 32—U. KEPPLER : *Neues Jahrb. Mineral Monatsh.*, 1968, **10**, 359.
- 33—P. BRENNER, G. ENGEL, H. WONDRATSCHEK : *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys., Kristallchem.*, 1970, **131**, 206.
- 34—E. FOERTSCH : *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, 1970, **113**, 219.
- 35—G. ENGEL : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1970, **378**, 49.
- 36—J. MAYER, V. MAKOGON-LOEWY : *Isr. J. Chem.*, 1969, **7**, 717.
- 37—D. Mc CONNELL, D.W. Jr. FORENAN : *Can. Mineral*, 1966, **8**, 431.
- 38—H. WONDRATSCHEK, L. MERKER : *Zeitsch. Krist.*, 1957, **109**, 110.
- 39—G. WRIGHT, MONTEL : *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1969, **268 C**, 2077.
- 40—D.R. SIMPSON : *Amer. Miner.*, 1968, **53**, 432.
- 41—N.A. GRIGOR'EV, P.V. POKROVSKII, V.V. CHERVYAKOVSKAYA: *Geokhimiya* 1969, **6**, 709.
- 42—W.W. PIPER : *Proc. Int. Conf. Lumin.*, 1969 (Pub 1975), p. 669.
- 43—R.W. WARREN : *Phys Rev.*, 1970, **3**, 4383.

- 44—L.G. GILINSKAYA, M.Ya. SHCHERBAKOVA : Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1970, **195**, 686.
- 45—J. FISHER, D. Mc CONNELL : Science, 1969, **164**, 551.
- 46—M. CHAFAI, J.C. HEUGHEBAERT, C. LINARES, F. GAUME-MAHN, G. MONTEL : C.R. Acad. Sci. 1971, **272 C**, 1804.
- 47—S.V. BORISOV, R.F. KLEVISOVA : Zh. Strukr. Khim., 1963, **4**, 629.
- 48—D.A. GRISAFE, F.A. HUMMEL : Amer. Miner. 1970, **55** 1131.
- 49—A.G. COCKBAIN : Miner. Mag., 1968, **36**, 1171.
- 50—I. BEHAR : D.E.S., Paris, 1953.
- 51—L. HENRY : D.E.S., Paris, 1953.
- 52—C. SERIEYS : D.E.S., Toulouse, 1964.
- 53—V. YAGANNATHAN IYER, M.A. NABER : Naturwissenschaften. 1964, **51**, 240.
- 54—R. STAHL-BRASSE, N. ARIGUIB-KBIR, H. GUERIN : Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, **8**, 2828.
- 55—E.R. KREIDLER, F.A. HUMMEL : Amer. Miner., 1970, **53**, 170.
- 56—H. SCHWARZ : Z. Anorg. Allg. Chem., 1967, **356**, 36.
- 57—D.A. GRISAFE, F.A. HUMMEL : J. Solid-state Chem., 1970, **2**, 165, et 1970, **2**, 160.
- 58—W. KLEMM : Angew. chem., 1954, **66**, 468.
- 59—P.D. JOHNSON, J.S. PRENER, J.D. KINGSLEY : Science, 1963, **141**, 1179.
- 60—H. SCHWARZ : Z. Anorg. Allg. Chem., 1967, **356**, 29.
- 61—H. SCHWARZ : Z. Anorg. Allg. Chem., 1968, **357**, 43.
- 62—J. FELSCH : Naturwissenschaften, 1969, **56**, 325.
- 63—F. MACHATSCHKI : Zentralbl. Mineral., 1939, **1939 A**, 161.
- 64—G. OMORI, S. HASEGAWA : J. Japan Ass. Mineral Petrology Econ. Geol., 1953, **37**, 21.
- 65—E.A. NECHAEVA, I.D. BORNEMAN-STARYNKEVICH : Zap. Mineral. Obshch, 1956, **85**, 509.

- 66—G. FRONDEL : *Can. Mineral.*, 1961, **6**, 576.
- 67—H.W. JAFFE, V.J. MOLINSKI : *Amer. Miner.*, 1962, **47**, 9.
- 68—D. Mc CONNELL : *J. Dent. Res.*, 1952, **31**, 53, et *Arch. Oral. Biol.*, 1965, **10**, 421.
- 69—J.W. GRUNNER, D. Mc CONNELL : *Z. Krist.*, 1937, **97**, 208.
- 70—B.M. MASLENNIKOV, F.A. KAVITSKAYA : *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1956, **109**, 990.
- 71—O.R. TRAUTZ : *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1955, **60**, 696.
- 72—A.S. POSNER, M.S. WASHINGTON, D.C. et S.R. STEPHENSON : *J. Am. Dent. Ass.*, 1953, **46**, 257.
- 73 I.D. BORNEMAN-STARYNKEVICH, N.V. BELOV : *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1953, **90**, 89.
- 74—R.A. GULBRANDSEN, J.R. KRAMER, L.B. BEATTY, R.E. MAYS : *Amer. Miner.*, 1966, **51**, 819.
- 75—D.R. SIMPSON : *Amer. Miner.*, 1964, **49**, 363.
- 76—L.L. Jr AMES : *Econ. Geol.*, 1959, **54**, 829.
- 77—R.Z. LECEROS : Ph.D. THESIS, 1967, New-York Univ., et *Nature* 1965, **206**, 403.
- 78—W.F. NEUMAN, T.Y. TORIBARA, B.J. MULRYAN : *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4263.
- 79—O.R. TRAUTZ, R.Z. LECEROS : *J. Dent. Res.*, 1960, **39**, 664.
- 80—G. BONEL : Thèse, Toulouse, 1970.
- 81—A.S. POSNER, J.M. STUTMAN, E.R. LIPPINCOTT : *Nature*, 1960, **188**, 485.
- 82—C. KÜHL, W.H. NEBERGALL : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1963, **324**, 313.
- 83—W.E. BROWN, J.R. LEHR, J.P. SMITH, W.A. FRAZIER : *Nature*, 1962, **196**, 1050.
- 84—E.E. BERRY : *Bull. Soc. Chim. Fr*, N° Spécial, 1963, p. 1765.
- 85—L. WINAND : *Bull. Soc. Chim. Fr*, 1971, **9**, 3173.

- 86—J.S. PRENER : J. Electrochem. Soc., 1967, **114**, 77.
- 87—P.D. JOHNSON : J. Electrochem. Soc., 1961, **108**, 160.
- 88—W.W. PIPER, L.C. KRAVTTZ, R.K. SWANK : Phys. Rev., 1965, **138 A**, 1802.
- 89—B. SEGAL, G.W. LUDMIC, H.H. WOODBURY, P.D. JOHNSON : Phys. Rev., 1962, **128**, 76.
- 90—S. MARAY-SZABO : Zeitsch. Krist., 1930, **75**, 323.
- 91—M. MEHMEL : Z. fur, Phys. Chem., 1932, **75**, 387.
- 92—C.A. BEEVERS, D.B. Mc INTYRE : Miner. Mag., 1946, **27**, 254.
- 93—M.I. KAY, R.A. YOUNG, A.S. POSNER : Nature, 1964, **204**, 1050.
- 94—A.S. POSNER, A. PERLOFF : A.F. DIORO : Acta. Gryst., 1958, **11**, 308.
- 95—K. SUDARSANAN, R.A. YOUNG : Acta Cryst. 1969, **B 25**, 1534.
- 96—R.A. YOUNG, J.C. ELLIOTT : Arch. Oral. Biol., 1966, **11**, 699.
- 97—J. ARENDS, B.S.H. ROYCE, J. SIEGEL, R. SMOLUCHOWSKI : Phys. Lett., 1968, **A 27**, 720.
- 98—J.C. ELLIOTT : Nature, 1971, **230**, 72.
- 99—S.B. HENDRICKS, M.E. JEFFERSON, V.M. MOSLEY : Zeitsch. Krist., 1932, **81**, 352.
- 100—J.C. ELLIOTT, R.A. YOUNG : Nature, 1967, **214**, 904.
- 101—R. WALLAEYS, G. CHAUDRON : C.R. Acad. Sci., 1950, **230 C**, 1867 et 1950, **231 C**, 355.
- 102—R. WALLAEYS : C.R. Coll. Intern. Chim. Pure et Appliquée Munster, Westph., 1954, p. 1g3.
- 103—A.N. AKHAVAN-NIAXI, G. MONTEL, R. WALLAEYS : C.R. Acad. Sci., 1958, **246 C**, 1999.
- 104—S. MOHSENI-KOUICHSFEHANI, G. MONTEL : C.R. Acad. Sci., 1961, **262 C**, 1161.
- 105—C. MONTEL : C.R. Acad. Sci., 1961, **253**, 468.
- 106—M. NADAL : Doctorat de Spécialité, Toulouse, 1970.
- 107—M. NADAL, J.P. LEGROS, G. BONEL, G. MONTEL : C.R. Acad. Sci., 1971, **272**, 45.

- 108—D. Mc CONCELL : J. Am. Chem. Soc., 1955, **77**, 2344.
- 109—J.C. TROMBE : Doctorat de Spécialité, Toulouse 1967.
- 110—J.C. TROMBE, G. BONEL, G. MONTEL : Bull. Soc. Chim. Fr., N° Spécial, 1968, p. 1708.
- 111—J.C. ELLIOTT, Ph. D. THESIS, Londre 1964.
- 112—R.Z. LEGEROS, O.R. TRAUTZ, E. KLEIN, J.P. LEGEROS : Experimentia 1969, **25 (1)**, 5.
- 113—J.C. TROMBE, C. BONEL, G. MONTEL : C.R. Acad. Sci., 1967, **265 C**, 1113.
- 114—M. MASSUYES : D.E.S., Toulouse 1968.
- 115—M. MASSUYES, J.C. TROMBE, G. BONEL : G. MONTEL : C.R. Acad. Sci., 1968, **268 C**, 947.
- 116—M. NADAL, J.C. TROMBE, G. BONEL, G. MONTEL : J. Chim. Phys., 1970, **67 (6)**, 1161
- 117—VOELCKER : Ber. Ch. Ges., 1883, **16**, 2460.
- 118—A.F. ROGERS : J. Amer. Sci., 1912, **33**, 475.
- 119—G. TROMEL : Z. Physik Chem., 1932, **158**, 422.
- 120—F. KORBER, G. TROMEL : Z. Elektrochem., 1933, **38**, 578.
- 121—M.A. BREDIG, H.H. FRANK, H. FULDNER : Z. Elektrochem., 1933, **39**, 959.
- 122—D. Mc CONNEL : Amer. Miner., 1938, **23**, 1.
- 123—A. DIETZEL, H. PAETSCH : Glastechn. Ber. 1956, **29**, 350.
- 124—E.J. YOUNG, E.L. MUNSON : Amer. Miner., 1966, **51**, 1476.
- 125—E.R. KREIDLER, F.A. HUMMEL : Inorg. Chem., 1967, **6**, 884.
- 126—J. ITO : Amer. Miner., 1968, **53**, 890.
- 127—T. NEGAS : R.S. ROTH : J. Res. Natl. Bur. of Standards, 1968, **72 A**, 783.
- 128—P.V. RIBOUD : Thèse Paris 1972. C.R. Acad. Sci., 1969, **269 C**, 691.
- 129—L. MERKER, G. ENGEL, H. WONDRAUSCHEK, J. ITO : Amer. Miner., 1970, **55**, 1435.
- 130—A.G. COCKBAIN, G.V. SMITH : Miner. Mag., 1967, **36**, 411.
- 131—M. BAOUA : D.E.S., Abidjan. 1971.

- 132—E. A. KUZMIN, N. V. BELOV : Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Math. Phys., 1965, **165**, 88.
- 133—D. VOGEL : Dissertation, Karlsruhe 1966.
- 134—D. R. SIMPSON : Amer. Miner., 1969, **54**, 560.
- 135—M. J. DALLEMAGNE, H. BRASSEUR : Bull. Soc. Sci. Liège, 1942, **11**, 451.
- 136—S. B. HENDRICKS, H. L. HILL : Science, 1942, **96**, 255.
- 137—T. BARATALI : Thèse, Paris, 1963.
- 138—T. BARATALI et G. MONTEL : C. R. Acad. Sci., 1963, **256**, 1312.
- 139—T. BARATALI et J. C. HEUGHEBAERT : C. R. Acad. Sci., t. 278. 1974.
- 140—T. BARATALI : Publication sous Presse.
- 141—T. BARATALI, J. C. Heughebaert et G. Montel : Bull. Soc. Chim. N° 2. P. 93, mai 1973.

۱۴۲—دبیردخت دبیرآشتیانی پایان نامه فوق لیسانس ۱۳۴۵ .

۱۴۳—محمد هادی معین پایان نامه فوق لیسانس ۱۳۴۸ .

۱۴۴—ثریا کی ارسلان پایان نامه فوق لیسانس ۱۳۵۳ .

۱۴۵—ترابعلی براتعلی ، نشریه دانشکده فنی ، دوره دوم شماره ۲۹ ، ۱۳۵۳ .

۱۴۶—دبیردخت دبیرآشتیانی ، ترابعلی براتعلی و مرتضی سادات لاریجانی ، نشریه دانشکده فنی . دوره دوم شماره ۹

۱۳۴۶ .