

УДК 548.32 : 549.753.1 : 546.650 : 543.429.23

Е.А. Калиниченко¹, А.Б. Брик¹, А.М. Николаев²,
А.М. Калиниченко¹, О.В. Франк-Каменецкая², А.В. Дубок³,
Н.Н. Багмут¹, М.А. Кузьмина², И.Е. Колесников²

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: okalinichenko@nas.gov.ua; abrik@voliacable.com

² Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф.
образования "С.-Петербург. гос. ун-т"
199034, г. Санкт-Петербург, Россия, Университетская наб., 7/9
E-mail: ofrank-kam@mail.ru; floijan@gmail.com;
mak_5262@mail.ru; ilya.kolesnikov@spbu.ru

³ Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, ул. Кржижановского, 3
E-mail: dubok@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ АПАТИТОВ С ПРИМЕСНЫМИ РЗЭ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ: II. ФТОРГИДРОКСИЛАПАТИТЫ

С помощью методов рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса и рентгеноспектрального микроанализа исследованы синтетические фторгидроксилapatиты (ФГАП) с примесью редкоземельных элементов (REE): Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho и Er. Апатиты синтезированы путем осаждения в условиях, близких к условиям (T , pH) биологического синтеза, при исходных соотношениях элементов (Ca, REE) : P = 2 : 1; REE : Ca = 0,05, F : P = 0,5. Установлено, что степень замещения Ca → REE в Y- и Ce-ФГАП (около 4 ат. %) ниже соотношения REE : Ca в растворе при синтезе, в Er-ФГАП — приблизительно равно этому соотношению, в ФГАП с примесью остальных REE рассмотренного ряда — заметно выше (5,5—6,9 ат. %). Y, Ce, Ho и Er внедряются в позиции Ca₂, остальные REE — в основном Ca₂. В каналах Y-, La- и Ce-ФГАП ионы F занимают около половины структурных позиций. Для каналов ФГАП с примесью Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu и Gd характерно формирование, в основном, небольших кластеров ионов F и OH-групп (OH...F), с примесью Y, Ce, Pr, Dy, Ho и Er — заметного количества фрагментов (OH)_n. Вхождение REE в ФГАП сопровождается внедрением молекул воды H₂O_{str}, фиксированных в структуре (0,07—0,81 арфу), и ионов NH₄⁺ (0,03—0,25 арфу). Показано, что частичное замещение OH → F приводит к заметным изменениям закономерностей внедрения REE в апатит. Содержание и распределение в структуре молекул H₂O_{str} и кластеров OH...F, OH...OH и F — H₂O_{str} определяются типом REE и, предположительно, отражают условия низкой температуры и высокой активности воды при образовании REE-apatита. Показано, что исследования с применением комплекса методов позволили более точно определить ряд кристаллохимических особенностей REE-ФГАП.

Ключевые слова: фторгидроксилapatит, REE-замещения, изоморфизм, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия.

Введение. Среди природных апатитов, распространенных акцессорных минералов горных

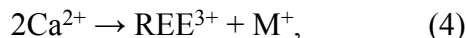
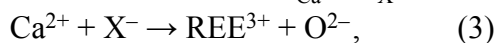
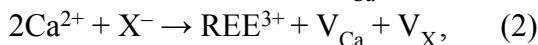
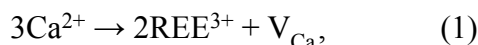
пород, преобладают фторapatиты Ca₁₀(PO₄)₆F₂ (ФАП) и фторгидроксилapatиты (ФГАП) Ca₁₀(PO₄)₆(X)₂, где X = F, OH. В ФАП и ФГАП часто происходит замещение ионов Ca ионами редкоземельных элементов (REE) [8, 14, 15, 19 и др.]. Особенности распределения REE опре-

© Е.А. КАЛИНИЧЕНКО, А.Б. БРИК, А.М. НИКОЛАЕВ,
А.М. КАЛИНИЧЕНКО, О.В. ФРАНК-КАМЕНЕЦКАЯ,
А.В. ДУБОК, Н.Н. БАГМУТ, М.А. КУЗЬМИНА,
И.Е. КОЛЕСНИКОВ, 2016

деляются их типом, составом минерала, условиями образования и последующих изменений структуры апатита. Это влияет на свойства апатитов и широко используется при определении генезиса различных пород [8, 14, 19 и др.].

Синтетические апатиты с примесью REE широко применяют благодаря люминесцентным и антибактериальным свойствам их структур [6, 9, 15, 19].

При замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{REE}^{3+}$ возникает дисбаланс зарядов, который может быть компенсирован по ряду схем, в том числе [6, 14, 19]



где M^+ — одновалентный катион, V — вакансия.

Катионные позиции $M1$ и $M2$ в апатите кристаллохимически неэквивалентны. Позиция $M1$ расположена приблизительно в центре полиэдра-девятивершинника (искаженной трехшпичной тригональной призмы), образованного атомами O_{ph} — атомами кислорода PO_4 -тетраэдров. Координационное окружение позиции $M2$ — семивершинник, в вершинах которого расположены анион X в канале и атомы O_{ph} [10, 11, 14].

Взаимодействие с ионами структурного окружения приводит к деформациям формы электронного облака иона Ln^{3+} , в зависимости от особенностей электронной структуры, прежде всего, орбитального квантового числа L , несмотря на экранирование $4f$ -оболочек [25]. Это объясняет различие структур с разными типами ионов Ln^{3+} [14, 25]. Исследование природных ФАП и ФГАП с примесью REE показало, что распределение лантаноидов в катионных позициях ($\varphi_{\text{REE}} = \text{REE}2/\text{REE}1$) в общем снижается с ростом атомного номера REE и зависит от химического состава минерала [14, 19].

Закономерности вхождения REE в структуру апатитов, в том числе, ФГАП, исследованы недостаточно. Разрозненность данных о структуре природных и синтезированных гидроксил-apatитов (ГАП) и ФАП с примесью REE [6, 8, 9, 14, 15, 19 и др.] не позволяет провести сопоставление свойств апатитов с примесями REE всего ряда.

Изоморфные замещения в апатитах часто сопровождаются внедрением молекул воды, фиксированных в структуре (H_2O_{str}). В ГАП моле-

кулы H_2O_{str} занимают вакансии V_{OH} или фиксированы на дефектах структуры, в карбонатфторапатитах (КФАП) они внедрены возле карбонат-ионов — в V_{F} или возле каналов [2, 6, 10–12, 16, 18, 20, 21].

Частичное замещение $\text{OH} \rightarrow \text{F}$ в каналах ГАП приводит к смещению и расщеплению характерных полос в спектрах инфракрасной спектроскопии (ИКС) ФГАП [13, 20–22]. Полосы от ионов OH^- (на 3570 см^{-1} в ГАП), молекул H_2O_{str} и ионов CO_3^{2-} в позициях PO_4 -тетраэдров (замещение B -типа) смещаются в низкочастотную область, полоса на 633 см^{-1} от ионов OH^- в ГАП расщепляется на компоненты в диапазоне $747\text{—}631 \text{ см}^{-1}$.

Для изучения кристаллохимических особенностей апатитов широко используют методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1–7, 16, 18–20, 27 и др.]. Ионы Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} и Lu^{3+} диамагнитны, остальные ионы REE^{3+} парамагнитны. При низкой концентрации парамагнитной примеси в диамагнитной матрице происходит диамагнитное разбавление парамагнитной плотности, чем объясняется удовлетворительное разрешение спектров ЯМР таких структур [5]. Поэтому представлялось возможным исследование методом ЯМР синтезированных ФГАП с низкой концентрацией примесных REE (табл. 1).

Цель данной работы — проведение в одинаковых условиях синтеза ФГАП с широким спектром REE (Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er) и изучение их кристаллохимических особенностей с применением комплекса взаимодополняющих рентгеновских и спектроскопических методов.

Объекты экспериментальных исследований. Изучены ФГАП (50 % F, 50 % OH) с примесями REE ряда Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, синтезированные методом обратного осаждения [6]. Для сопоставления исследований синтетический КФАП с 2,6 мас. % F — обр. А-1 [2] и природный (Ca, REE)-ФАП, содержащий примеси REE всего ряда (Кольский п-ов, Россия) — обр. А-4.

Синтезированные образцы с примесью REE обозначены REE-ГАП [6] или REE-ФГАП. Содержание ионов или молекул в apfu (*atoms per formula unit*) обозначено соответствующим символом в квадратных скобках.

Методика синтеза (Ca, REE)-гидроксил-apatитов ((Ca, REE)-ГАП) приведена в [6]. Синтез (Ca, REE)-ФГАП выполнен согласно этой ме-

тодике в растворах с отношением $F : P = 0,5$, $(Ca, REE) : P = 2 : 1$, $REE : Ca = 0,05$ и $0,1$, с использованием солей ионов REE^{3+} (табл. 1).

Методы исследования. Синтезированные осадки были исследованы с помощью комплекса спектроскопических и рентгеновских методов, использованных ранее [6].

Методика исследований с применением рентгеновской дифрактометрии (РФА), микрозондового рентгеноспектрального анализа (МРА) и инфракрасной спектроскопии (ИКС) приведена в [6].

ИКС. Разложение фрагментов спектров ИКС на компоненты выполнили в программе *OriginPro*. Содержание молекул H_2O_{str} , ионов NH_4^+ и CO_3^{2-} *B*-типа определяли по интегральной интенсивности (I) соответствующих компонент в спектре образца относительно La-ФГАП. Величины $[NH_4^+]$ и $[(CO_3^{2-})_B]$ определяли по интенсивности полос при частоте 1385 см^{-1} ($j_{Ln} = I_{Ln}/I_{La}$) и около 870 см^{-1} , соответственно. Содержание $[(CO_3^{2-})_B]$ в Y- и La-ФГАП оценивали при рассмотрении возмож-

ных схем изоморфных замещений в этих образцах (см. *Методика определения содержания структурных дефектов ...*).

Распределение $REE2/REE1$ в образцах оценивали, исходя из интегральной интенсивности полосы на $540\text{--}530\text{ см}^{-1}$ относительно спектра Gd-ФГАП. Эта полоса обусловлена колебаниями связей $Ln2 - O_{ph}$ при замещении Ln в позициях Ca2 возле OH-групп в каналах ФГАП [24].

Спектры ЯМР 1H , ^{19}F и ^{31}P регистрировали на импульсном спектрометре *AVANCE-400 (Bruker)* в стационарном режиме при комнатной температуре, ЯМР 1H и ^{19}F — в режиме *in situ* при прогреве с $T = 20\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$. Для ФГАП с примесью Y, La, Pr, Eu и Gd при комнатной температуре зарегистрированы спектры ЯМР высокого разрешения (MAS ЯМР) 1H , ^{19}F и ^{31}P по одноимпульсной программе *SP* при вращении образцов под магическим углом (частота вращения $\nu_0 = 5$ и 10 кГц).

Химические сдвиги δ сигналов ЯМР 1H измеряли в миллионных долях (ppm) относи-

Таблица 1. Форма введения иона REE^{3+} в раствор, содержание REE, стехиометричность структуры, ПЭЯ синтезированных (Ca, REE)-ФГАП и стехиометрических ГАП и ФАП, оценка распределения $\varphi_{REE} = REE2/REE1$ и квадрупольный момент 4f-оболочки ионов REE^{3+}

Table 1. The REE^{3+} ion form to incorporate in solution, REE content, structure stoichiometry, lattice parameters of synthesized (Ca, REE)-FHA and stoichiometric hydroxylapatite (HA) and fluorapatite (FA), the estimation of distribution $\varphi_{REE} = REE2/REE1$ and the quadrupole moment of 4f shell of REE^{3+} ions

REE	Reagent	Sample	REE, wt. %	Substitution degree ²	Stoichiometry ²	Lattice parameters		φ_{REE}^1	Quadrupole moment of 4f shell
				REE Ca + REE		a	c		
				at. %	Ca + REE P + C	nm		Q_2 [25]	
Y	$Y_2(SO_4)_3$	C-75 ³	3.2	3.7	n/m ⁴	0.9382 (2)	0.6883 (2)	Ca2	—
La	$La(NO_3)_3$	C-70	8.1	5.9	1.80	0.9378 (2)	0.6895 (1)	Ca2/Ca1	—
Ce	$Ce(NO_3)_3$	C-71	7.4	4.2	1.77	0.9379 (5)	0.6881 (4)	n/m ⁴	-0.686
Pr	$PrCl_3$	C-73	9.5	6.9	1.77	0.9381 (2)	0.6896 (2)	Ca2/Ca1	-0.639
Nd	$Nd(NO_3)_3$	C-72	8.1	5.8	1.74	0.9383 (2)	0.6894 (2)	Ca2/Ca1	-0.232
Eu	$Eu(NO_3)_3$	C-78	7.3	5.5	1.65	0.9384 (2)	0.6884 (2)	Ca2/Ca1	0
Gd	$Gd(NO_3)_3$	C-79	8.6	6.4	1.65	0.9370 (2)	0.6890 (2)	Ca2/Ca1	0
Dy	$Dy_2(SO_4)_3$	C-77 ³	7.5	5.5	1.82	0.9374 (2)	0.6887 (2)	Ca2/Ca1	-0.505
Ho	$Ho(NO_3)_3$	C-74 ³	9.8	6.3	1.71	0.9378 (2)	0.6889 (2)	Ca2	-0.185
Er	$Er_2(SO_4)_3$	C-76 ³	7.7	5.0	1.77	0.9373 (2)	0.6883 (2)	Ca2	0.176
—	—	C-44	—	—	n/m ⁴	0.9375 (1)	0.6890 (1)	—	—
<i>Stoichiometric apatite: database: PowderDiffractionFile, PDF-2, 2011</i>									
HA 09-432	—	—	—	—	Ca/P = 1.67	0.9418	0.6884	—	—
FA 15-0876	—	—	—	—	Ca/P = 1.67	0.9368	0.6884	—	—

Примечание. ¹ — по интенсивности полосы на $540\text{--}530\text{ см}^{-1}$ в спектре ИКС относительно Gd-ФГАП; ² — атомные количества; ³ — примесь $REE^{3+}PO_4$; ⁴ — не определяли.

Note. ¹ — by the intensity of $540\text{--}530\text{ cm}^{-1}$ IR band relatively to Gd-FHA; ² — atomic amounts; ³ — $REE^{3+}PO_4$ impurity; ⁴ — not measured.

тельно тетраметилсилана. Спектры ЯМР ^{19}F и ^{31}P регистрировали при тех же параметрах магнитного поля, что и ЯМР ^1H . Ширину линий $\Delta\nu_{1/2}$ определяли на полувысоте. Разделение фрагмента спектра на компоненты в модели гауссиан/лоренциан (G/L) и измерение значений их интегральной интенсивности проводили в программе *TOPSPIN*.

Методики исследования методами стационарных ЯМР ^1H и ^{31}P и определения содержания адсорбированной воды (H_2O_{ads}) и, после ее удаления — молекул H_2O_{str} , ионов OH^- и NH_4^+ в Y- и La-ФГАП, приведены в [6].

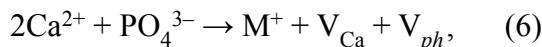
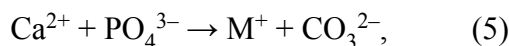
Содержание ионов F в этих образцах (на 1 г образца) определяли по данным стационарного ЯМР ^{19}F : $N_F = N_F^0(I_s/I_0)/m_s$, где N_F^0 — количество ионов F на 1 г эталона (обр. А-1 [2]), I_s и I_0 — интегральная интенсивность сигнала образца и эталона, соответственно, m_s — масса образца. Содержание $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_2\text{O}_{ads}]$, $[\text{H}_2\text{O}_{str}]$, $[\text{NH}_4^+]$ и $[\text{F}^-]$ в ФГАП с примесью Ce, Pr, Eu и Gd определяли по отношению интенсивностей соответствующих компонент в спектрах MAS ЯМР ^1H и ^{19}F образца и La-ФГАП.

Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на радиоспектрометре РЭ-1306 (длина волны $\lambda = 3,2$ см) при частоте модуляции магнитного поля 100 кГц. Перед регистрацией спектров ЭПР образцы предварительно облучали на рентгеновской установке дозой около 500 Гр для образования радиационных парамагнитных центров (ПЦ).

Методика определения содержания структурных дефектов в ФГАП с примесью Y, La и Ce. Содержание $[\text{F}^-]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{NH}_4^+]$ и $[\text{H}_2\text{O}_{str}]$ определяли по данным ЯМР. Полученные данные показали, что в каналах этих образцов присутствуют вакансии и/или ионы O^{2-} : $[\text{X}^-] = [\text{OH}^-] + [\text{F}^-] < 2 \text{ apfu}$.

Стехиометричность $(\text{Ca} + \text{REE})/(\text{P} + \text{C})$ структур ФГАП с примесью La и Ce выше, чем стехиометрического апатита (табл. 1), поэтому было предположено, что в этих образцах присутствуют вакансии PO_4 (V_{ph}) при низком содержании V_{Ca} .

Учитывая полученные данные, содержание структурных дефектов (ионов REE^{3+} , O^{2-} и CO_3^{2-} , вакансий Ca, X, PO_4) в Y- и La-ФГАП определяли, рассматривая схемы замещения (1)–(4) и возможные схемы внедрения ионов CO_3^{2-} и формирования V_{ph} при $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$:



где V_{ph} — вакансия фосфатного иона.

Количество замещений по схеме (N) на элементарную ячейку X_N ($N = 1-6$) вычисляли при условиях $x_N \geq 0$ и $V_{Ca} = \text{min}$. Содержание $[(\text{CO}_3^{2-})_B]$ в Y- и La-ФГАП оценивали из условия электронейтральности структуры при замещениях по всем схемам. Для Ce-ФГАП (данные ИКС отсутствуют) схему (5) не рассматривали.

Результаты экспериментальных исследований. РФА-исследования показали, что полученные образцы практически монофазны и представляют собой апатит (табл. 1). При синтезе из растворов с соотношением Ca : REE = 0,1 во всех осадках, помимо REE-апатитов, присутствуют фосфаты $\text{REE}^{3+}\text{PO}_4$. При соотношении REE : Ca = 0,05 в осадках ФГАП с примесью тяжелых REE, кроме Gd, присутствует незначительная примесь $\text{REE}^{3+}\text{PO}_4$ (табл. 1). Все последующие исследования проводили на осадках, полученных при соотношении Ca : REE = 0,05.

Размеры кристаллитов синтезированных ФГАП изменяются в диапазоне (нм) от 24 (Y) и 25 (Gd) до 33,8 (Pr) и 34,4 (Ho).

Параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) REE-ФГАП существенно отличаются от ПЭЯ стехиометрических ГАП (СГА) и ФАП (СФА) : $a_{\text{СФА}} \leq a \ll a_{\text{СГА}}$ — для всех образцов, $c \leq c_{\text{СГА}} = c_{\text{СФА}}$ для ФГАП с примесью Y, Ce, Eu и Er и $c > c_{\text{СФА}}$ для остальных ФГАП (табл. 1). Наиболее низкие значения параметра a ($\approx a_{\text{СФА}}$) — при внедрении Gd, параметра c ($< c_{\text{СФА}}$) — при внедрении Ce, наиболее высокие значения этих параметров — при внедрении Eu (a) и Pr (c).

Исследования МРА показали, что все REE рассмотренного ряда внедрены в структуру синтезированных ФГАП (табл. 1). Наиболее низкое содержание Y (3,2 мас. %), остальных REE — от 7,3 до 9,8 мас. %. Содержание REE характеризует степень замещения Ca \rightarrow REE ($\text{REE}/(\text{Ca} + \text{REE})$) в полученных образцах. Наиболее низкая степень замещения Y и Ce — около 4 at. %, остальными REE — в диапазоне 5–6,9 at. %. Почти все осадки REE-ФГАП химически микрогетерогенны. Поэтому полученные величины могут незначительно превышать изоморфную емкость апатита в условиях синтеза.

Стехиометричность структуры ФГАП с примесью Eu и Gd немного ниже, чем стехиометрического апатита, с примесью остальных

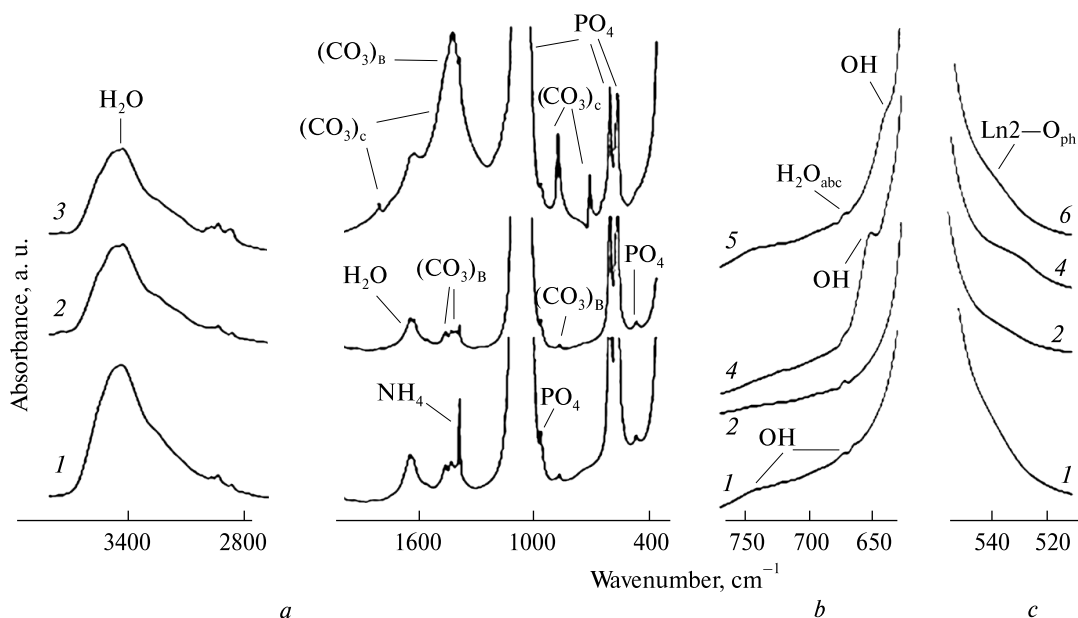


Рис. 1. ИК-спектры РЕЕ-ФГАП с примесью La (1), Gd (2), Dy (3), Y (4), Ho (5), Nd (6): *a* — общий вид в диапазонах колебаний, характерных для апатита, *b* — диапазон 750–620 см⁻¹, *c* — диапазон 560–500 см⁻¹. Полосы, обусловленные колебаниями связей в ионах CO₃²⁻ в структуре кальцита обозначены (CO₃)_с, при замещении В-типа в структуре апатита — (CO₃)_В.

Fig. 1. The IR REE-FHA spectra with the impurity of La (1), Gd (2), Dy (3), Y (4), Ho (5), Nd (6): *a* — the overview in the ranges of the specific apatite vibrations, *b* — the 750–620 cm⁻¹ range, *c* — the 560–500 cm⁻¹ range. The bands caused by bond vibrations in CO₃²⁻ ions in calcite structure are designated by (CO₃)_с, of B type in apatite structure — by (CO₃)_B.

РЕЕ, кроме Y (данные отсутствуют), — заметно выше (табл. 1). Это может быть обусловлено завышенными значениями содержания РЕЕ вследствие микрогетерогенности образцов и наличия вакансий PO₄-тетраэдров.

В ИК-спектрах исследованных РЕЕ-ФГАП (рис. 1, табл. 2) проявляются полосы, характерные для структуры апатита с примесными ионами РЕЕ³⁺, NH₄⁺, (CO₃²⁻)_B [9–13, 16, 18, 20–22]. Колебания связей PO₄³⁻-ионов (табл. 2) наблюдаются приблизительно на таких же частотах, что и в спектрах РЕЕ-ГАП [6]. Разделение составляющих колебания ν₄ PO₄ при высокочастотном смещении полосы с 602 см⁻¹ [16] указывает на среднюю окристаллизованность структуры образцов. Во всех спектрах отсутствуют полосы от ионов HPO₄²⁻ в структуре апатита (551 см⁻¹) (рис. 1, *c*) и от терминальных PO₄³⁻-ионов на поверхности кристаллитов (587 см⁻¹) [16].

Аналогично РЕЕ-ГАП [6], наблюдаются полосы от OH-групп и связанных молекул H₂O (рис. 1, *a*, *b*; табл. 2).

Широкая полоса с основным максимумом на частоте около 3400 см⁻¹ представляет собой суперпозицию компонент (табл. 2): на 3550 см⁻¹ — от OH-групп и молекул H₂O_{str}, 3430 см⁻¹ — от

молекул H₂O_{ads}, 3290 см⁻¹ — обертона деформационных колебаний на 1640 см⁻¹.

Полоса на частоте около 1630 см⁻¹ разделяется на две компоненты (табл. 2). Компонента на 1640 см⁻¹ проявляется приблизительно на одинаковой частоте во всех спектрах, положение низкочастотной полосы зависит от типа РЕЕ: 1627 (La, Pr), 1623–1620 (Y, Nd, Eu, Gd, Er) и 1615 см⁻¹ (Dy, Ho). Соотношение интенсивностей этих полос меняется в широком диапазоне: I₁₆₂₀:I₁₆₄₀ ≈ 1 (Nd, Gd, Ho), ≈ 4 (Y, Eu, Er), ≈ 10 (La, Pr) и 110 (Dy).

При частоте около 1630 см⁻¹ проявляются деформационные колебания связанных молекул воды — адсорбированных (H₂O_{ads}) и фиксированных в структуре (H₂O_{str}) [10, 11, 16, 17]. Поскольку величины [H₂O_{str}] в Y- и Eu-ФГАП, определенные по интенсивности полосы на 1640 см⁻¹ и данным ЯМР ¹H, совпадают, можно сделать вывод, что полоса на 1640 см⁻¹ во всех спектрах обусловлена молекулами H₂O_{str}. Соответственно полоса на 1620 см⁻¹ обусловлена молекулами H₂O_{ads} в различном структурном окружении — адсорбированными на поверхности нанокристаллитов синтезированных апатитов, и, возможно, на дефектах структуры в приповерхностном слое [10, 11]. Такое

соотнесение полос подтверждается высоким ($\gg 1$) значением $I_{1620} : I_{1640}$ для ФГАП с примесью Y, La, Pr, Eu, Dy и Er.

Спектры образцов в диапазоне 747–631 см^{-1} заметно различны (рис. 1, *b*, табл. 2). На частоте 665 см^{-1} проявлены либрационные колебания молекул H_2O_{ads} , на остальных частотах — ОН-групп в разном окружении [13, 21]. Можно предположить, что на частоте 633 см^{-1} проявляются ОН-группы во фрагментах $(\text{HO})_n$ при $n \gg 1$, подобных существующим в структуре ГАП [13, 16, 21], на 644 см^{-1} — во фрагментах $(\text{HO})_n$ с $n \geq 1$.

На частоте 1385 см^{-1} наблюдаются полосы от ионов NH_4^+ [10].

Слабые полосы на частотах 1460 и 1420 см^{-1} характерны для ионов CO_3^{2-} B-типа [11, 12, 18, 20]. В спектре Ду-ФГАП эти полосы заметно интенсивнее. Полосы от ионов CO_3^{2-} A-типа в спектрах синтезированных образцов отсутствуют. Внедрение небольшого количества ионов CO_3^{2-} обусловлено условиями синтеза в присутствии атмосферного CO_2 .

Полоса на частоте около 870 см^{-1} (рис. 1, *a*) представляет собой суперпозицию компонент на 877–871 и 866 см^{-1} . В диапазоне частот 879–871 см^{-1} проявляются деформационные колебания ионов CO_3^{2-} в карбонат-ГАП [11, 18, 20]. Рост степени замещения $\text{OH} \rightarrow \text{F}$ в ФГАП приводит к низкочастотному смещению полос [20]. Таким образом, полосы в этом диапазоне частот в полученных спектрах обусловлены ионами $(\text{CO}_3^{2-})_B$, внедренными возле ОН-групп (877–871 см^{-1}) и ионов F (866 см^{-1}) в синтезированных REE-ФГАП.

Спектр Ду-ФГАП отличается от остальных спектров интенсивными пиками на 1440, 875 и 711 см^{-1} и полосой на 1800 см^{-1} , которые характерны для ионов CO_3^{2-} в спектре кальцита ($(\text{CO}_3)_c$). Сигнал на 711 см^{-1} может быть частично обусловлен либрационными колебаниями ОН-групп во фрагментах $\text{F} \cdots \text{HO} (\text{HO})_n$ [21].

В спектрах Y-, Ho- и Er-ФГАП проявляется полоса в диапазоне 540–530 см^{-1} (рис. 1, *c*, кривая 4), обусловленная колебаниями связей $\text{Ln}2 - \text{O}_{ph}$ возле ОН-групп в каналах ФГАП

Таблица 2. Полосы (см^{-1}) в ИК-спектрах синтезированных ФГАП с примесью REE¹, кроме Ce
Table 2. IR absorption peak positions (cm^{-1}) in spectra of synthesized FHA with REE¹, except Ce

Vibrational mode	Structure	FHA with REE, except Ce	Peak position, cm^{-1}	Ref.
O–H (ν)	OH^- , H_2O_{str} H_2O_{ads}	All	≈ 3550 ≈ 3430	[11, 13, 21]
H_2O (2δ)	H_2O_{str} (H-bonds)	All	≈ 3300	[17]
PO_4 ($\nu_1 + \nu_3$)	Apatite	All	2100	[17]
H_2O (δ)	H_2O_{str} (H-bonds) H_2O_{ads} (strong H-bonds)	All	≈ 1640 $\approx 1627-1615$	Present work, [17, 21]
CO_3 (ν_3)	B type (apatite)	All	1460, 1420	[11, 12, 18]
NH_4 (ν_4)	Apatite		1385	[10]
PO_4 (ν_3)	Apatite		1190, 1090, 1035	[18]
PO_4 (ν_1)	Apatite		965	[18]
CO_3 (ν_2)	B type (apatite) OH^- Near F^-	All	877–871 866	[11, 18, 20]
O–H (δ) in FHA	$\text{F} \cdots \text{HO F}$ $\text{F} \cdots \text{HO} (\text{HO})_n$ $(\text{HO})_n \text{HO OH} (\text{OH})_n$ $(\text{HO})_n, n \geq 1$ $(\text{HO})_n, n \gg 1$	La, Pr, Nd, Eu, Gd, Ho Y La, Pr Y, Dy, Er Ho	745 719 675 644 633	[13, 21]
H_2O_{ads} (γ)	H_2O_{ads}	Y, La, Nd, Gd, Dy, Ho	665	[13, 16, 21]
PO_4 (ν_4)	Apatite	All	607, 578, 565	[16, 18]
$\text{Ln}2 - \text{O}_{ph}$	Near OH^- in apatite		540–530	[24]
PO_4 (ν_2)	Apatite		470	[16, 18]

Примечание. ¹ Спектр Ду-ФГАП отличается от остальных образцов (см. текст).

Note. ¹ Dy-FHA spectrum differs from the other samples (see text).

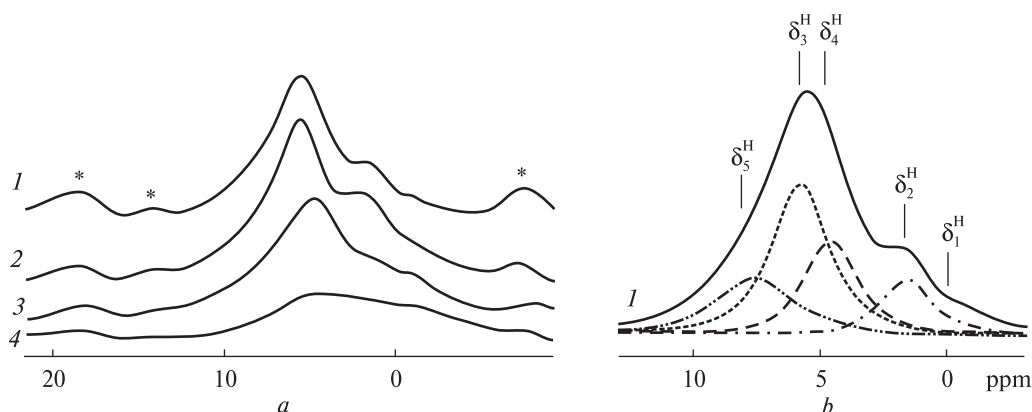


Рис. 2. Спектры MAS ($\nu_0 = 5$ кГц) ЯМР ^1H ФГАП: а — общий вид: La (1), Eu (2), Pr (3), Gd (4), символом * обозначены вращательные сателлиты; б — разложение спектра La-ФГАП (сплошная линия) на компоненты
 Fig. 2. ^1H MAS ($\nu_0 = 5$ kHz) NMR spectra of FNA: а — the overview: La (1), Eu (2), Pr (3), Gd (4), the spinning sidebands are marked by asterisks; б — the La-FNA signal (the solid line) fittings

[24]. В спектрах остальных REE-ФГАП эта полоса менее выражена (рис. 1, с, кривые 1, 2 и б). Для замещений Ln в позициях Ca2 возле ионов F характерна полоса на частоте около 550 см^{-1} [24], которая отсутствует во всех спектрах.

ЯМР ^1H . Спектры стационарного ЯМР ^1H ФГАП с примесью Y и La (не приведены) и изменения формы сигнала при прогреве образцов аналогичны таковым для ГАП с примесью Y и La соответственно [6]. Спектры исходных ФГАП представлены широкими дублетными линиями с расщеплением $\Delta\nu \approx 85$ ppm и узкими компонентами на $\delta_H^0 = 10,4$ ppm. После прогрева до $T = 300$ °C в спектрах Y- и La-ФГАП интенсивные узкие компоненты от молекул H_2O_{ads} отсутствуют, наблюдаются компоненты от OH-групп и ионов NH_4^+ и дублетные сигналы от молекул H_2O_{str} . Одинаковые изменения формы дублетной линии в спектрах ЯМР ^1H *in*

situ La-ГАП [6] и La-ФГАП показывают, что при $T = 150\text{--}300$ °C из этих структур удаляется около 50 %, при $T = 700$ °C — 100 % молекул H_2O_{str} . При выдерживании образцов на воздухе молекулы H_2O_{str} вновь входят в структуру.

В стационарных спектрах ЯМР ^1H ФГАП с примесью парамагнитных ионов REE^{3+} наблюдаются одиночные линии (спектры не приведены). Химические сдвиги и ширина этих линий пропорциональны величине магнитного момента иона $M(\text{REE}^{3+})$ [6], что обусловлено электронно-ядерным магнитным диполь-дипольным и контактным взаимодействиями [5]. Эти зависимости подобны таковым для REE-ГАП с примесью REE рассмотренного ряда [6].

Спектры MAS ЯМР ^1H ФГАП с примесью Y, La, Ce, Pr, Eu и Gd подобны и представляют собой суперпозицию нескольких компонент (рис. 2).

Таблица 3. Параметры спектров MAS ($\nu_0 = 5$ кГц) ЯМР ^1H и ^{31}P некоторых образцов
 Table 3. The parameters of ^1H and ^{31}P MAS ($\nu_0 = 5$ kHz) NMR spectra of some samples

FNA	M	^1H MAS NMR						^{31}P MAS NMR					
		OH...OH		OH...F		$I_1^{\text{H}} : I_2^{\text{H}}$	H_2O_{str}		P1		P2		$I_1^{\text{P}} : I_2^{\text{P}}$
		δ_1^{H}	$\Delta\nu_{1/2}$	δ_2^{H}	$\Delta\nu_{1/2}$		δ_3^{H}	$\Delta\nu_{1/2}$	δ_1^{P}	$\Delta\nu_{1/2}$	δ_2^{P}	$\Delta\nu_{1/2}$	
		μ_B	ppm					rel. un.	ppm				
Y	0	0.1	1.85	2.44	2.14	20 : 1	8.2	2.64	2.36	2.74	—	—	1 : 0
La	0	0.1	1.89	2.84	2.64	20 : 1	6.7	2.70	2.21	2.34	—	—	1 : 0
Ce	2.4	0.9	2.80	3.28	4.10	4 : 1	7.4	3.39	2.26	2.90	5.46	2.50	20 : 1
Eu	3.4	1.3	1.16	3.12	3.82	20 : 1	6.9	4.60	2.77	3.18	—	—	1 : 0
Pr	3.5	0.1	2.27	2.70	4.00	6 : 1	6.7	5.25	1.95	3.84	5.04	6.61	9 : 1
Gd	8	0.7	1.69	2.48	4.98	1 : 1	7.4	5.96	2.30	2.86	5.02	4.68	10 : 1

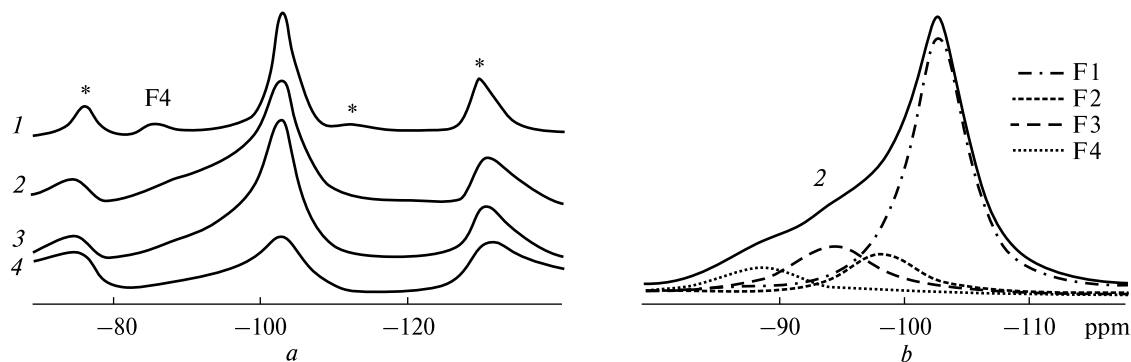


Рис. 3. Спектры MAS ($\nu_0 = 10$ кГц) ЯМР ^{19}F ФГАП: *a* — А-4 (1), La (2), Ce (3), Gd (4), символом * обозначены вращательные сателлиты; *b* — разложение спектра La-ФГАП (сплошная линия) на компоненты
 Fig. 3. ^{19}F MAS ($\nu_0 = 10$ kHz) NMR spectra of FNA: *a* — А-4 (1), La (2), Ce (3), Gd (4), the spinning sidebands are marked by asterisks; *b* — the La-FNA signal (the solid line) fittings

Сигналы от ОН-групп в спектрах MAS ЯМР ^1H ГАП, в том числе с изоморфными замещениями, наблюдаются на химическом сдвиге в диапазоне $\delta^{\text{H}} = 0\text{--}0,2$ ppm [18]. Образование водородных связей (Н-связей) протонов ОН-групп с ионами F в апатитах приводит к высокочастотному смещению компонент от ОН-групп [2].

Молекулы $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ в апатитах проявляются в диапазоне $\delta^{\text{H}} = 5,5\text{--}6,5$ ppm, сигнал от молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ в КФАП смещен в низкочастотную область [2, 16, 18].

Величина химического сдвига компонент в спектрах MAS ЯМР ^1H (рис. 2, табл. 3) показывает, что для исследованных РЕЕ-ФГАП характерны два типа структурного окружения ОН-групп — в гидроксильном окружении (ОН \cdots ОН — компонента на δ_1^{H}) и возле ионов F (ОН \cdots F — компонента на δ_2^{H}), и присутствие молекул воды — фиксированных в структуре (δ_3^{H}), и адсорбированных на поверхности кристаллитов (δ_4^{H}). Компонента на $\delta_5^{\text{H}} = 7,8$ ppm обусловлена ионами NH_4^+ , присутствующими в образцах, по данным ИКС.

Сопоставление спектров MAS ЯМР ^1H ГАП [6] и ФГАП (табл. 3) при замещении одинаковыми РЕЕ показывает, что компонента на δ_2^{H} отсутствует в РЕЕ-ГАП. Это подтверждает соотношение этой компоненты с протонами во фрагментах ОН \cdots F. Компонента на δ_1^{H} смещается в низкочастотную область при вхождении La и Pr в структуру ФГАП и проявляется практически на одинаковых химических сдвигах для ГАП и ФГАП с примесью Ce, Eu и Gd. Интенсивность компонент на δ_1^{H} и δ_2^{H} зависит от типа РЕЕ.

Частичное замещение ОН \rightarrow F приводит к высокочастотному смещению компоненты от

молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ в спектрах ФГАП, относительно ГАП: на 0,3 ppm при вхождении в структуру La и на 1,7–3,4 ppm — Ce, Pr, Eu и Gd. Химический сдвиг компоненты от молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ (δ_4^{H}) в полученных спектрах MAS ЯМР ^1H РЕЕ-ФГАП изменяется в диапазоне 1 ppm без видимой закономерности.

ЯМР ^{19}F . Стационарные спектры ЯМР ^{19}F были зарегистрированы для ФГАП с примесью Y, La, Ce, Nd, Pr и Eu. Спектры этих образцов (не приведены) подобны между собой и представлены асимметричными линиями на химическом сдвиге в диапазоне (ppm) от -120 (La) до -111 (Eu) и низкоинтенсивными компонентами около -90 ppm. Ширина сигнала $\Delta\nu_{1/2}^0$ (ppm) увеличивается при росте $M(\text{REE}^{3+})$ [6] от 76,2 (La) до 102 (Pr) и 83 (Eu).

В спектрах MAS ($\nu_0 = 10$ кГц) ЯМР ^{19}F La-, Ce- и Gd-ФГАП и Ca-ФАП (рис. 3, *a*) и КФАП наблюдаются асимметричные линии в диапазоне от -101 до -103 ppm и низкоинтенсивные сигналы в диапазоне до -85 ppm. Спектры разделяются на четыре компоненты различной интенсивности (рис. 3, *b*; табл. 4). Для всех образцов характерны компоненты δ_1^{F} , δ_3^{F} и δ_4^{F} . Компонента δ_2^{F} смещена на 2–4 ppm относительно δ_1^{F} : в спектрах РЕЕ-ФГАП — в высокочастотную область, обр. А-1 и А-4 — наоборот, в низкочастотную область (табл. 4). Небольшие изменения экранирования ионов F, обуславливающих компоненту F2, позволяют предположить, что структурное окружение ионов F2 подобно таковому ионов F1, но в РЕЕ-ФГАП отличается от обр. А-1 и А-4.

Величина δ_1^{F} и преимущественный вклад в интенсивность сигнала показывают, что компонента F1 обусловлена ионами F в каналах

ФАП или ФГАП (F — F1 — F, F — OH...F1 — F) [2, 27]. В спектрах MAS ЯМР ^{19}F два таких структурно неэквивалентных положения F1 не разрешаются, вероятно, вследствие слабого влияния Н-связи на спектр фтора [7].

Соотношение значений интенсивности компонент δ_2^{F} и δ_1^{F} в спектрах REE-ФГАП (около 0,2, табл. 4) приблизительно равно соотношению объемов (0,2—0,3) приповерхностного слоя (толщиной около 1 нм) и объемной структуры нанокристаллитов синтезированных REE-ФГАП (размерами 25—34 нм, по данным РФА). Можно предположить, что ионы F2 во ФГАП локализованы в приповерхностном слое нанокристаллитов (ионы F2^b). Небольшое снижение экранирования ионов F2^b относительно F1 можно объяснить отличиями структуры поверхностного слоя, содержащего адсорбированную воду, от структуры апатита [10, 11].

В спектре КФАП компонента F2 наиболее вероятно обусловлена ионами F, расположенными возле ионов (CO_3^{2-})_B, учитывая химический состав А-1 ($[(\text{CO}_3^{2-})_B] \approx 0,1[\text{PO}_4^{3-}]$ [2]). Определение локализации ионов F2 в природном Са-ФАП (А-4) требует дополнительных исследований. Возможно, ионы F2 в этом образце находятся приблизительно в таком структурном окружении, как и в А-1, принимая во внимание практически одинаковые значения δ_2^{F} для этих образцов (табл. 4).

В диапазоне от –94 до –86 ppm в спектрах всех исследованных образцов примерно на

одинаковых химических сдвигах проявлены компоненты F3 (наиболее широкая) и F4.

Высокочастотное смещение компонент в спектрах MAS ЯМР ^{19}F может быть обусловлено образованием Н-связей ионов F с молекулами воды [27].

С целью уточнения структурного окружения ионов F были зарегистрированы спектры ЯМР ^{19}F *in situ* синтезированных ФГАП — беспримесного (С-44) и с примесью Y и La (табл. 1) и А-4 при прогреве в интервале $T = 20\text{—}300\text{ }^\circ\text{C}$. В результате прогрева ширина сигнала в спектрах этих образцов снизилась на 21, 29, 25 и 15 % соответственно. При $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ спектры Y-, La-ФГАП и С-44 почти симметричны, при охлаждении асимметричная форма спектров восстанавливается. Спектр А-4 асимметричен при всех рассмотренных значениях температуры. Снижение ширины сигнала в спектре А-4 при $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлено, в основном, снижением ширины и смещением компоненты F3. В спектрах синтетических апатитов ширина сигналов снижается заметнее, чем в спектре А-4. Это может быть обусловлено и наноразмерами кристаллитов, и большей подвижностью ионов F3. Прямая корреляция между изменениями при нагреве параметров компоненты F3 в спектрах ЯМР ^{19}F и компоненты от молекул H_2O_{str} (δ_3^{H}) в спектрах ЯМР ^1H исследованных образцов позволяет предположить, что ионы F3 локализованы возле молекул H_2O_{str} .

В спектрах КФАП на химическом сдвиге около δ_4^{F} проявляются избыточные ионы F₀,

Таблица 4. Параметры спектров MAS ($\nu_0 = 10\text{ кГц}$) ЯМР ^{19}F некоторых образцов
Table 4. The parameters of ^{19}F MAS ($\nu_0 = 10\text{ kHz}$) NMR spectra of some samples

FHA	Component								
	F(OH) – F1 – F		F(OH) – F2 ^b – F		H_2O_{str} – F3 – F		{V _{Ca2} , V _{ph} } F4 – F		$I_1^{\text{F}} : I_2^{\text{F}} : I_3^{\text{F}} : I_4^{\text{F}}$
	δ_1^{F}	$\Delta\nu_{1/2}$	δ_2^{F}	$\Delta\nu_{1/2}$	δ_3^{F}	$\Delta\nu_{1/2}$	δ_4^{F}	$\Delta\nu_{1/2}$	
	ppm								
La	–102.70	5.51	–98.21	6.40	–94.31	7.97	–88.41	7.31	9 : 2 : 2 : 1
Ce	–102.17	5.50	–97.34	5.66	–93.10	7.30	–88.40	4.10	18 : 8 : 5 : 1
Pr	–103.26	5.43	–99.39	6.44	–94.69	7.24	–89.61	5.40	15 : 5 : 4 : 1
Gd	–103.50	4.89	–100.97	5.28	–96.51	8.67	–89.84	6.40	7 : 4 : 5 : 1
CFA			$(\text{CO}_3^{2-})_B$ F2 – F						
A-1 ¹	–103.03	3.98	–105.97	4.21	–96.87	8.23	–88.94	5.13	18 : 2 : 5 : 1
FA			F2 (unknown)						
A-4	–103.20	3.79	–105.00	3.15	–96.05	6.72	–85.86	4.14	8 : 2 : 3 : 1

Примечание. ¹ — 1,37 apfu F, по данным химического анализа.

Note. ¹ — 1.37 apfu F by chemical analysis data.

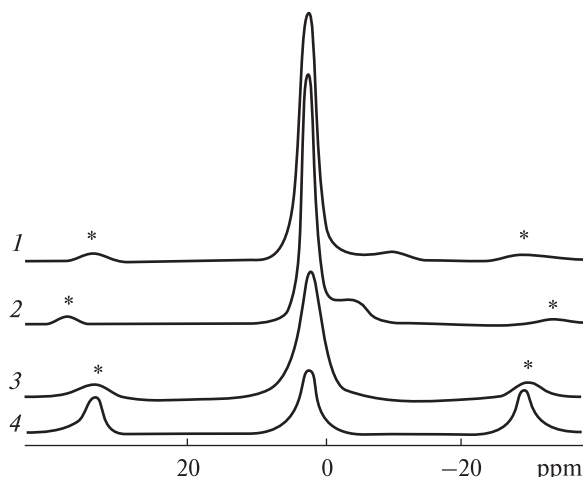


Рис. 4. Спектры MAS ($\nu_0 = 5$ кГц) ЯМР ^{31}P ФГАП с примесью Y (1), La (2), Pr (3), Gd (4). Вращательные сателлиты обозначены символом *

Fig. 4. ^{31}P MAS ($\nu_0 = 5$ kHz) NMR spectra of FNA with impurity of Y (1), La (2), Pr (3), Gd (4). The spinning sidebands are marked by asterisks

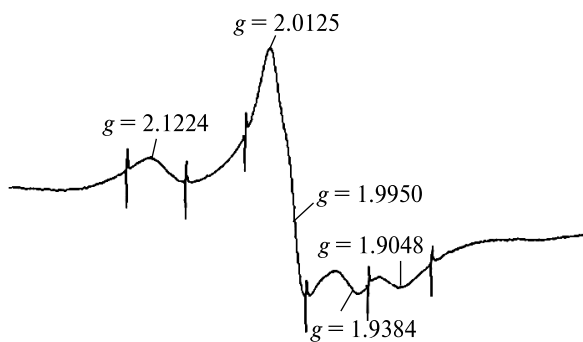


Рис. 5. Фрагмент спектра ЭПР Gd-ФГАП после отжига при $T = 700$ °С. Узкие линии обусловлены ионами Mn^{2+} в эталоне MgO

Fig. 5. The part of the EPR spectrum of Gd-FNA annealed at $T = 700$ °C. Narrow lines are caused by Mn^{2+} ions in the MgO standard

внедренные вне каналов возле ионов $(\text{CO}_3^{2-})_B$ [2]. Сигнал на δ_4^{F} в спектрах исследованных REE-ФГАП может быть обусловлен и ионами F_0 вне каналов, и ионами F в каналах в ином, по сравнению с остальными ионами F, окружении. Величина δ_4^{F} указывает на максимальное дезкранирование ионов F4. Можно предположить, что ионы F4 могут быть локализованы в каналах возле вакансий — Ca2 или PO_4 -тетраэдров.

ЯМР ^{31}P . Стационарные спектры ЯМР ^{31}P (не приведены) и их параметры для всех REE-ФГАП аналогичны таковым для ГАП с примесью REE рассмотренного ряда [6].

Спектры MAS ЯМР ^{31}P ФГАП с примесью Y, La, Ce, Eu, Pr и Gd представлены немного ас-

симметричными линиями (рис. 4). Форма спектров ФГАП различна при внедрении диа- и парамагнитных ионов REE^{3+} , аналогично спектрам ГАП с примесью таких же REE [6].

В спектрах Y- и La-ФГАП кроме основного сигнала присутствуют дополнительные, смещенные в низкочастотную область, линии на $\delta^{\text{P}} = -9,5$ и $-1,7$ ppm, соответственно (рис. 4, кривые 1 и 2), от ионов P в неапатитовой фазе. Эти сигналы могут быть обусловлены ионами P в приповерхностном слое нанокристаллитов образцов [27], структура которого отличается от структуры апатита [10, 11]. Кроме того, дополнительный сигнал в спектре Y-ФГАП может быть частично обусловлен наличием примеси YPO_4 (табл. 1).

Асимметричные линии в спектрах MAS ЯМР ^{31}P ФГАП с парамагнитными REE (Ce, Pr, Gd) представляют собой суперпозицию двух компонент на (в ppm): $\delta_1^{\text{P}} = 1,95-2,3$ ($\Delta\nu_{1/2} = 2,86-3,84$) и $\delta_2^{\text{P}} = 5,02-5,46$ ($\Delta\nu_{1/2} = 2,5-6,61$) (табл. 3). Эти компоненты обусловлены ионами фосфора в двух неэквивалентных структурных окружениях: на δ_1^{P} — в структуре апатита, на δ_2^{P} , наиболее вероятно, — в приповерхностном слое нанокристаллитов [27].

Данные ЭПР. В спектрах ЭПР всех образцов отсутствовали сигналы, характерные для апатитов [2–4] и наблюдались одинаковые мультиплетные сигналы, обусловленные незначительными примесями. Сигналы от парамагнитных ионов, за исключением спектра ФГАП с примесью Gd, отсутствовали. В спектрах Gd-ГАП [6] и Gd-ФГАП присутствовали интенсивные, плохо разрешенные линии в районе $g \approx 2$ от ионов Gd^{3+} [19]. Сопоставление ширины линий показало, что структура Gd-ФГАП более совершенна, чем Gd-ГАП.

Отсутствие сигналов от электронно-дырочных центров в спектрах исследованных образцов указывает или на отсутствие предцентров, или на слабую кристалличность апатитов. Для проверки этих предположений ФГАП с примесью Y, Pr, Gd и Dy были прогреты при $T = 700$ °С и затем облучены рентгеновскими лучами. В спектрах ЭПР (не приведены) Y-, Pr- и Dy-ФГАП присутствуют сигналы от нескольких типов парамагнитных центров (ПЦ). Во всех спектрах наблюдается одиночная линия на $g = 2,0035$ разной интенсивности, не характерная для апатитов, которая может быть обусловлена F-центром (вакансия, захватившая электрон) [2]. В спектрах Y- и Dy-ФГАП наблюдаются

характерные для апатитов центры $O^- - OH^-$ (компоненты на $g = 2,0238$), но отсутствуют центры $F - O^- - F$ [3, 4]. В спектре Y-ФГАП, кроме того, присутствует дублет от аксиального центра с $g_{\parallel} = 2,0790$; $g_{\perp} = 2,042$; $A_{iso} = 11,4$ Гс, который в апатитах ранее не наблюдался.

Спектр ЭПР Gd^{3+} в Gd-ФГАП (рис. 5) представляет собой суперпозицию компонент от аксиального центра с $g_{\perp} = 2,0125$ и $g_{\parallel} = 1,9384$ и трехосного центра с $g_1 = 2,1224$, $g_2 = 1,9950$ и $g_3 = 1,9048$ при соотношении интенсивностей компонент около 2/3.

Подобные сигналы наблюдаются в спектрах ЭПР апатитов с примесью Mn [4]. Ионы Mn^{2+} в позициях Ca1 представляют собой ПЦ аксиальной симметрии, с магнитной осью z параллельной оси c кристалла, в позициях Ca2 — ПЦ низкой симметрии с трехосным g -фактором [4]. Поэтому, по аналогии с Mn^{2+} и исходя из соотношения интенсивностей компонент, можно предположить, что наблюдаемый сигнал (рис. 5) обусловлен суперпозицией сигналов от ионов Gd^{3+} , распределенных статистически по позициям Ca1 и Ca2 ($\varphi_{Gd} \approx 1,5$).

Обсуждение результатов эксперимента. Сопоставление результатов исследований ГАП [6] и ФГАП, полученных при подобных условиях с примесью REE одного ряда, показало, что частичное замещение OH-групп ионами F приводит к заметным изменениям закономерностей внедрения REE.

По данным РФА и МРА, ионы REE^{3+} внедрены в структуру всех синтезированных образцов (табл. 1), представляющих собой апатит. В осадках ФГАП с примесью тяжелых REE, кроме Gd, присутствует незначительная примесь $REE^{3+}PO_4$. Размеры наночастиц полученных REE-ФГАП (24—35 нм) характерны для апатитов, синтезированных соосаждением [6, 16]. Стехиометричность структур ФГАП с примесью рассмотренных REE, за исключением Eu и Gd, выше, чем стехиометрического апатита, что может быть обусловлено формированием вакансий PO_4 -тетраэдров.

Степень замещения $Ca \rightarrow Y, Ce$ (около 4 ат. %) ниже отношения $REE : Ca = 0,05$ в растворе при синтезе, Er — приблизительно равно этому отношению, остальными REE рассмотренного ряда — заметно выше (5,5—6,9 ат. %).

ИКС-исследования показали, что замещение $Ca \rightarrow REE$ в ГАП [6] и ФГАП (данные по Ce-ФГАП отсутствуют) сопровождается внедрением в структуру апатита молекул воды, ионов

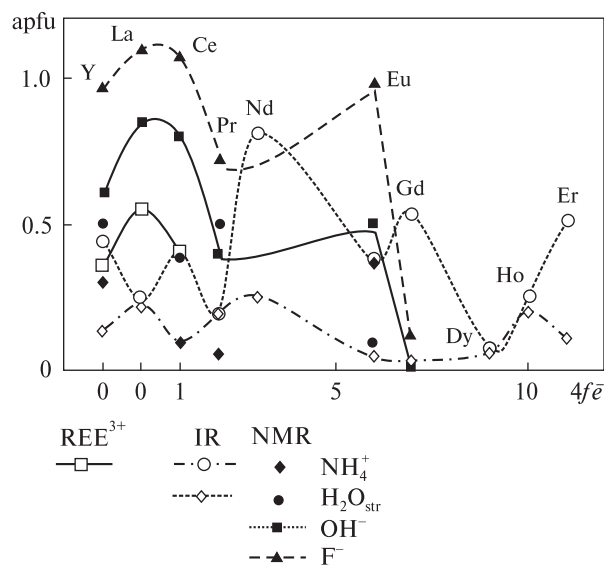


Рис. 6. Содержание ряда ионов и молекул H_2O_{str} в синтезированных REE-ФГАП в зависимости от количества $4f$ электронов в ионе REE^{3+} : $[NH_4^+]$ и $[H_2O_{str}]$ во всех образцах, кроме Ce-ФГАП — по данным ИКС, $[F^-]$, $[OH^-]$, $[NH_4^+]$ и $[H_2O_{str}]$ в ФГАП с примесью Y, La, Ce, Pr, Eu и Gd — по данным ЯМР, $[REE^{3+}]$ в ФГАП с примесью Y, La и Ce — по экспериментальным данным с учетом схем (1)—(6)

Fig. 6. The contents of some ions and H_2O_{str} molecules in the synthesized REE-FHA vs. the $4f$ electron number in the REE^{3+} ion: $[NH_4^+]$ and $[H_2O_{str}]$ in all samples, except Ce-FHA — by IR data, $[F^-]$, $[OH^-]$, $[NH_4^+]$ and $[H_2O_{str}]$ in FHA with the impurity of Y, La, Ce, Pr, Eu and Gd — by NMR data, $[REE^{3+}]$ in FHA with the impurity of Y, La and Ce — by experimental data taking into account the schemes (1)—(6). The content of ions or molecules in apfu (atoms per formula unit) is designated by the corresponding symbol in the square brackets

NH_4^+ и CO_3^{2-} B-типа. Y, Ho и Er занимают во ФГАП позиции Ca2, остальные REE — преимущественно позиции Ca1. Атомы REE2 во ФГАП расположены возле OH-групп. Внедрение REE, кроме Gd, приводит к снижению упорядоченности структуры ФГАП относительно ГАП [6].

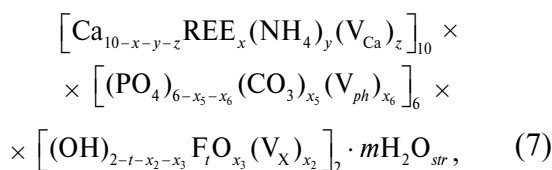
Данные ЭПР показали, что распределение Gd по позициям Ca1 и Ca2 в ФГАП статистическое ($\varphi_{Gd} \sim 1,5$). Подобное распределение ($\varphi_{Gd} = 1,4$) наблюдалось и в Gd-ФГАП, синтезированном при высокой температуре [19].

По данным ЯМР определено содержание $[F^-]$, $[OH^-]$, $[NH_4^+]$ и $[H_2O_{str}]$ во ФГАП с примесью Y, La, Ce, Pr, Eu и Gd, по данным ИКС — содержание $[NH_4^+]$ и $[H_2O_{str}]$ в синтезированных ФГАП с примесью REE, кроме Ce (рис. 6). Величины $[H_2O_{str}]$ в Y- и Eu-ФГАП и $[NH_4^+]$ в Eu-ФГАП, определенные по данным ИКС и ЯМР 1H , совпадают (рис. 6).

Величины $[\text{NH}_4^+]$ во ФГАП с примесью Y, Pr и Gd и $[\text{H}_2\text{O}_{str}]$ — в Pr- и Gd-ФГАП, определенные с помощью этих методов, заметно различаются. Можно предположить, что величина $[\text{OH}^-]$ в Pr- и Eu-ФГАП занижена вследствие "выключения" из резонанса части ионов OH^- в окрестности парамагнитной примеси, поскольку REE2 во ФГАП внедрены возле OH-групп. Влияние ионов Pr^{3+} и Eu^{3+} на ионы F слабее, то есть, величина $[\text{F}^-]$ приблизительно соответствует содержанию фтора в этих образцах. Очень низкое содержание H-содержащих группировок и существенное снижение $[\text{F}^-]$ в Gd-ФГАП, полученное по данным ЯМР, обусловлено "выключением" из резонанса большого количества ядер ^1H и ^{19}F при внедрении парамагнитной примеси с большим магнитным моментом $M(\text{Gd}^{3+})$ [6].

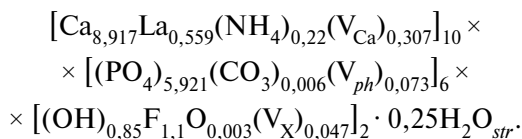
Используя полученные данные, мы рассмотрели возможные схемы замещений и определили содержание $[\text{REE}^{3+}]$ (рис. 6) и других возможных структурных дефектов во ФГАП с примесью Y, La и Ce. В этих образцах ионы F занимают приблизительно половину позиций в каналах (рис. 6).

Кристаллохимическую формулу ФГАП с примесью Y, La и Ce приблизительно можно представить в виде:



где $x = [\text{REE}^{3+}] = 2 \cdot x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 0,36 - 0,56$; $x_1 = 0$ (Y), 0,09 (Ce), 0,19 (La); $x_2 = [\text{V}_X] = 0,05$ (La), 0,12 (Ce), 0,23 (Y); $x_3 = [\text{O}^{2-}] = 0$ (Ce), 0,003 (La), 0,2 (Y); $x_4 = 0,06$ (Y), 0,1 (Ce), 0,14 (La); $y = [\text{NH}_4^+] = x_4 + x_5 + x_6 = 0,1 - 0,22$, $x_5 = [\text{CO}_3^{2-}] = 0$ (Ce), 0,006 (Y, La), $x_6 = [\text{V}_{ph}] = 0$ (Ce), 0,07 (Y, La), $z = [\text{V}_{\text{Ca}}] = x_1 + x_2 + x_4 = 0,297 - 0,4$, $t = [\text{F}^-] = 0,97 - 1,1$, $m = 0,25 - 0,5$.

Например, приближительная кристаллохимическая формула La-ФГАП имеет вид:



Полученные данные показывают, что в La-ФГАП наблюдается изоморфизм, в основном, по схемам (1) и (4), в Ce-ФГАП — по схемам (1), (2) и (4), в Y-ФГАП — по схемам (2) и (3).

При внедрении Y наблюдается снижение $[\text{F}^-]$ и $[\text{OH}^-]$ и формирование ионов O^{2-} .

Данные ИКС и ЯМР показали, что закономерности внедрения F в каналы REE-ФГАП заметно различаются при замещении ионов Ca легкими и тяжелыми REE.

Каналы La-ФГАП представляют собой кластеры ионов F, OH^- и молекул H_2O_{str} — преимущественно, фрагменты $\text{OH} \cdots \text{F}$, в меньшей степени, F — H_2O_{str} . Подобный характер заполнения каналов характерен для ФГАП с примесью Ce, Pr, Nd, Eu и Gd. Кроме того, в Ce- и Pr-ФГАП присутствуют фрагменты структуры ГАП ($\text{F} \cdots \text{HO}(\text{HO})_n$), в Nd-ФГАП — большое количество молекул H_2O_{str} (рис. 6).

Внедрение тяжелых REE, за исключением Gd, в позиции Ca во ФГАП сопровождается формированием в каналах фрагментов гидроксильной структуры $(\text{HO})_n$ разной длины — небольших кластеров ($n \geq 1$) в ФГАП с примесью Y, Dy и Er, и фрагментов структуры ГАП ($n \gg 1$) в Ho-ФГАП. Кроме того, для Ho-ФГАП характерны и фрагменты $\text{F} \cdots \text{HO}$.

Степень внедрения молекул H_2O_{str} в Dy-ФГАП очень низкая. В остальных образцах содержание молекул H_2O_{str} заметно выше (арфу) — от 0,25 (La, Pr, Ho) до 0,5 (Y, Ce, Gd, Eu, Er) и, существенно выше — 0,81 (Nd). Сопоставление данных ЯМР ^1H ГАП [6] и ФГАП (рис. 6) показывает, что частичное замещение F не влияет на содержание молекул H_2O_{str} при замещении $\text{Ca} \rightarrow \text{La}$, Ho, приводит к заметному снижению $[\text{H}_2\text{O}_{str}]$ при замещении $\text{Ca} \rightarrow \text{Pr}$, Dy и увеличению $[\text{H}_2\text{O}_{str}]$ — в остальных образцах.

Сходство структуры полосы поглощения с частотой около 1630 см^{-1} в ИК-спектрах исследованных REE-ФГАП позволяет предположить, что закономерности фиксации молекул воды в этих образцах подобны. В них присутствуют молекулы воды, адсорбированные на поверхности нанокристаллитов и, возможно, на дефектах структуры в приповерхностном слое, $(\text{H}_2\text{O}_{ads})$ [9—11] и молекулы воды, фиксированные в структуре $(\text{H}_2\text{O}_{str})$. Параметры полос на частоте около 1620 см^{-1} показывают, что структура и объем адсорбированного слоя, то есть и поверхность образцов, существенно зависит от типа REE. Рассмотрение возможных схем замещений во ФГАП с примесью Y, La и Ce показало (см. (7)), что вакансий в каналах этих образцов меньше, чем молекул H_2O_{str} в структуре: $[\text{V}_X] < [\text{H}_2\text{O}_{str}]$. Поэтому можно предположить, что часть молекул H_2O_{str} в

этих апатитах может быть внедрена вне каналов, возможно, в вакансиях Ca [10].

Для La-ГАП [6] и La-ФГАП наблюдаются одинаковые содержания молекул H_2O_{str} и закономерности их температурной миграции в структуре. Это показывает, что частичное замещение $\text{OH} \rightarrow \text{F}$ в половине позиций в каналах ГАП при замещении $\text{Ca} \rightarrow \text{La}$ практически не влияет на сопутствующее внедрение молекул H_2O_{str} в структуру при одинаковых условиях низкотемпературного синтеза.

Замещения $\text{Ca} \rightarrow \text{La}$, Pr, Nd и Ho во ФГАП сопровождаются внедрением в структуру около 0,2 арфу NH_4^+ (рис. 6). Степень внедрения ионов NH_4^+ снижается в 2–3 раза при замещении Y, Ce, Eu, Gd и Er и очень низка (0,03 арфу) в Dy-ФГАП. Сопутствующее внедрение ионов NH_4^+ и тенденция снижения $[\text{NH}_4^+]$ при замещении тяжелыми REE наблюдались и в REE-ГАП [6].

Внедрение F, ионный радиус которого ниже, чем кислорода [23], в структуру REE-ГАП приводит к существенным изменениям ПЭЯ REE-apatитов (табл. 1). Параметр $a_{\text{ФГАП}}$ снижается приблизительно на 0,005 нм, до $a_{\text{СФА}}$. Параметр $c_{\text{ФГАП}}$, наоборот, повышается приблизительно на 0,01 нм, кроме Ce- и Eu-ФГАП. Различия ПЭЯ ФГАП обусловлены типом REE, содержанием и распределением структурных дефектов, прежде всего, молекул H_2O_{str} [10] и ионов NH_4^+ . Практически совпадают $a_{\text{ФГАП}}$ при замещении ионами REE^{3+} с радиусами $R \approx R(\text{Ca}^{2+})$ [23] и разным распределением по позициям Ca1 и Ca2 (La, Ce, Pr, Nd, Eu). Параметр $c_{\text{ФГАП}}$ достигает наибольших значений при $[\text{NH}_4^+] \approx 0,2$ арфу (La, Pr, Nd) и снижается при $[\text{NH}_4^+] \approx 0,1$ арфу (Y, Ce, Eu, Er). Повышение степени замещения REE с $R \approx R(\text{Ca}^{2+})$ в позициях Ca1 приводит к смещению $c_{\text{ФГАП}}$ к верхней границе диапазона (La, Pr) относительно REE-ГАП [6], в Ca2 (Nd) — в сторону нижней границы. Учитывая это и низкое значение параметра c для Ce-ФГАП (табл. 1), можно предположить, что Ce внедрен в позицию Ca2.

Таким образом, ПЭЯ синтезированных REE-apatитов определяются типом REE, условиями низкотемпературного синтеза в водном растворе, содержанием и локализацией в структуре молекул H_2O_{str} . Параметр c , кроме того, зависит от распределения REE по позициям Ca1 и Ca2. Внедрение F приблизительно в половину структурных позиций в каналах при условиях синтеза заметно влияет на ПЭЯ полученных REE-ФГАП. Параметр a заметно снижается,

параметр c , наоборот, немного повышается, относительно REE-ГАП [6].

Полученные данные показывают, что электронная структура ионов Ln^{3+} , несмотря на экранирование 4*f*-оболочки, заметно влияет на закономерности вхождения Ln в структуру апатита при сопутствующем внедрении F (табл. 1, рис. 6).

Распределение Ln по позициям M1 и M2 зависит от формы (табл. 1) и симметрии 4*f*-оболочки. Во ФГАП повышается степень внедрения в позицию Ca2 ионов с $L = 6$ и немного приплюснутой 4*f*-оболочкой (Nd^{3+} , Ho^{3+} : $Q_2 \approx -0,2$), в позицию Ca1 — ионов с $L = 0$ (La^{3+} , Gd^{3+}) и с $L = 5$ и приплюснутой 4*f*-оболочкой (Pr^{3+} , Dy^{3+} : $Q_2 \approx -0,5$). Внедрение F не влияет на распределение ионов Eu^{3+} ($L = 3$, сферическая 4*f*-оболочка) в обеих позициях и ионов Er^{3+} ($L = 6$, вытянутая 4*f*-оболочка: $Q_2 > 0$) в позициях Ca2.

Содержание $[\text{H}_2\text{O}_{str}]$ во ФГАП заметно зависит от симметрии 4*f*-оболочки: при внедрении ионов с $L = 0, 3$ и 6 не меняется (La^{3+} , Ho^{3+}) или повышается (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} и, особенно, Nd^{3+} — на 0,6 арфу), при внедрении ионов с $L = 5$ (Pr^{3+} , Dy^{3+}), наоборот, снижается приблизительно на 0,2 арфу. Содержание $[\text{NH}_4^+]$ во ФГАП в большей степени определено параметрами формы 4*f*-оболочки: повышается при $Q_2 \approx -0,2$ (Nd^{3+} , Ho^{3+}), не меняется при $Q_2 > 0$ (Er^{3+}), незначительно снижается — при отсутствии Q_2 (La^{3+}) или $Q_2 \approx -0,5$ (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+}) и заметно снижается (на 0,14–0,25 арфу) при $Q_2 = 0$ (Eu^{3+} , Gd^{3+}).

Полученные результаты можно объяснить различиями в деформации и перекрывании 4*f*-оболочки с орбиталями лигандов в позициях M1 и M2 для разных ионов Ln^{3+} . Можно предположить, что направления локальных осей квантования для иона Ln^{3+} в апатите аналогичны таковым для иона Mn^{2+} [4]: в позиции M1 — вдоль гексагональной оси c , в позиции M2 — вдоль линии связи Ln — X, приблизительно в плоскости (a , b). Соответственно, шесть ближайших лигандов (по три атома O1 и O2) атома Ln1 расположены возле нижней и верхней границ 4*f*-оболочки, пять лигандов (1 атом O1 и 4 атома O3) атома Ln2 — приблизительно по экватору 4*f*-оболочки. Электроотрицательность атома F выше, чем атома O, поэтому ионы F в каналах сильнее всего влияют на расположенные возле каналов атомы O3 в координационном полиэдре атома Ln2. Это приводит к перераспределению электронной

плотности в структуре ФГАП таким образом, что перекрытие $4f$ -оболочки иона Ln^{3+} в позиции $M2$ с орбиталями лигандов, образующими координационную бипирамиду, усиливается при $L = 6$ и $Q_2 \approx -0,2$ и снижается при $L = 5$ ($Q_2 \approx -0,5$) и $L = 0$. Влияние F на распределение электронной плотности в координационном полиэдре атома Ln1 значительно слабее вследствие большей отдаленности от каналов атомов O1 и O2. Этим можно объяснить повышение степени внедрения ионов Ln^{3+} с $L = 0$ и 5 в позиции $M1$ во ФГАП.

Зависимость $[\text{H}_2\text{O}_{str}]$ от величины L показывает, что молекулы H_2O_{str} внедрены в окрестности атомов Ln2. Существенное снижение $[\text{NH}_4^+]$ при вхождении во ФГАП ионов Eu^{3+} и Gd^{3+} с $Q_2 = 0$ (табл. 1) можно объяснить внедрением ионов NH_4^+ в позициях Ca1 возле атомов Ln1. В Eu- и Gd-ФГАП повышается содержание атомов Ln1 (на элементарную ячейку), относительно ГАП. Можно предположить, что сферическое ($Q_2 = 0$) $4f$ -электронное облако ионов Eu^{3+} и Gd^{3+} приводит к деформации координационного окружения и уменьшению объемов ближайших полиэдров Ca_1O_9 , что снижает степень внедрения в такие позиции Ca1 ионов NH_4^+ большого размера (0,15 нм [26]).

Закономерности замещений диа- и парамагнитными ионами REE $^{3+}$ заметно различаются. Повышение электронной плотности на протонах во фрагментах $\text{OH}\cdots\text{OH}$ в La-ФГАП (табл. 3) относительно La-ГАП [6], указывает на заметные изменения в структуре (Ca, La)-апатита при частичном замещении $\text{OH} \rightarrow \text{F}$ в каналах. При внедрении Ce и Pr в ФГАП вклад компоненты на δ_1^{H} в интенсивность сигнала увеличивается, компоненты на δ_2^{H} — снижается, относительно La-ФГАП. Это можно объяснить внедрением заметного количества парамагнитных ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в позиции Ca2 возле OH -групп во фрагментах $\text{OH}\cdots\text{F}$ (δ_2^{H}) и "выключением" из резонанса протонов в этих группировках. Близкие значения δ_1^{H} для ГАП [6] и ФГАП с примесью Ce, Eu и Gd позволяют предположить, что такая локализация части REE наблюдается и в Eu- и Gd-ФГАП, что указывает на дальнейшее влияние парамагнитных ионов на протоны во фрагментах $\text{OH}\cdots\text{OH}$. Максимальное дезкранирование протонов во фрагментах $\text{OH}\cdots\text{F}$ в Ce-ФГАП (табл. 3) подтверждает это предположение. Снижение величины δ^{H} в Pr-ФГАП (табл. 3) указывает на

снижение влияния ионов Pr^{3+} на протоны OH -групп и молекул H_2O_{str} . Принимая во внимание оценку распределения φ_{Pr} , по данным ИКС (табл. 1), и низкое содержание молекул H_2O_{str} в этом образце (рис. 6), можно предположить, что значительная часть Pr внедрена в позиции Ca1, а молекул H_2O_{str} — в каналы. Этим можно объяснить и высокое значение параметра $c_{\text{Pr-ФГАП}}$.

Данные MAS ЯМР ^1H показали, что для REE-ФГАП характерно несколько типов структурного окружения OH -групп (в основном, $\text{OH}\cdots\text{F}$ и, в меньшем количестве, при внедрении Ce, Pr и тяжелых REE, кроме Gd, $\text{OH}\cdots\text{OH}$), и вхождение REE в позиции Ca2 возле OH -групп во фрагментах $\text{OH}\cdots\text{F}$. Эти результаты соответствуют данным ИКС.

Проведенное исследование показало, что фрагменты F3 присутствуют в нанокристаллических апатитах, синтезированных при низкой температуре в водной среде [27]. Наиболее вероятно, что компонента F3 обусловлена ионами фтора, расположенными возле молекул H_2O_{str} , поскольку наблюдается корреляция температурных изменений компоненты F3 в спектрах ЯМР ^{19}F *in situ* и компоненты от молекул H_2O_{str} в спектрах ЯМР ^1H *in situ*.

Предположения о структурном окружении ионов F2 и F4 носят дискуссионный характер. Ионы F2 во ФГАП могут быть локализованы в приповерхностном слое нанокристаллитов, ионы F4 в каналах — возле вакансий Ca2 или PO_4 -тетраэдров. Компонента от ионов F4 наблюдается в спектрах природных Ca-ФАП (A-4), композитах на основе Ca-ФАП [27] и природных и синтетических КФАП (A-1) [2]. Полученные данные позволяют предположить, что формирование фрагментов F4 может быть взаимосвязано с температурой, водной средой и другими условиями образования ФГАП или КФАП. Кроме того, во ФГАП с примесью Y, La и Ce возможно и внедрение избыточных ионов F_0 вне каналов, поскольку вакансий в каналах этих образцов существенно меньше, чем молекул H_2O_{str} (см. (7)), хотя часть молекул H_2O_{str} может быть внедрена и вне каналов.

Для молекул H_2O_{str} в исследованных REE-апатитах характерно несколько типов структурного окружения, подобно молекулам воды в цеолитах. Такие молекулы воды присутствуют в синтетических и природных КФАП [2, 20]. Внедрение молекул H_2O_{str} в синтезированные

ные апатиты обусловлено условиями низкотемпературного синтеза из раствора. Содержание и локализация молекул H_2O_{str} определяется закономерностями гетеровалентного изоморфизма при внедрении REE определенного типа и частичном замещении $OH \rightarrow F$ в каналах. Можно предположить, что распределение OH -групп, ионов F и молекул H_2O_{str} в структуре апатита, в частности, соотношение количеств кластеров $OH \cdots F$, $OH \cdots OH$ и $F - H_2O_{str}$ может быть использовано в качестве критерия низкой температуры, высокой активности воды и содержания F при образовании природных апатитов.

В спектрах ЭПР REE-ФГАП отсутствуют ПЦ $F^- - O^- - F^-$ — обычные для природных ФАП [2, 4]. Характерные для апатитов центры $O^- - OH$ [2, 3] проявляются в спектрах ФГАП с примесью Y и Dy . В Y -ФГАП обнаружен новый для апатита ПЦ, предположительно, кислородный центр вблизи Y в позиции Ca_2 (O^- (Y_2) — OH) или связанный с примесью YPO_4 (табл. 1). Эти данные требуют дополнительного исследования.

Для Dy -ФГАП наблюдается низкое содержание молекул H_2O_{str} (рис. 6) и проявление ПЦ в спектре ЭПР. Можно предположить, что отсутствие в спектрах REE-ФГАП характерных ПЦ может быть обусловлено быстрой рекомбинацией центров при наличии молекул H_2O_{str} в структуре. Проявление ПЦ в спектре ЭПР Y -ФГАП, подтверждающее присутствие ионов O^{2-} , можно объяснить снижением влияния молекул H_2O_{str} на рекомбинацию центров при внедрении части их вне каналов.

Выводы. 1. Частичное замещение $OH \rightarrow F$ в ГАП приводит к заметным изменениям закономерностей внедрения REE рассмотренного ряда. Степень замещения $Ca \rightarrow REE$, за исключением Gd , во ФГАП заметно меняется, относительно ГАП — незначительно повышается (около 0,2 at. %) при внедрении Pr и Eu , и снижается — от 0,4 at. % (La, Nd) до 1,9 at. % (Er). Во ФГАП повышается степень внедрения La, Pr и Dy в позиции Ca_1 , Y, Nd и Ho — в позиции Ca_2 . REE в позициях Ca_2 в ФГАП внедрены возле OH -групп. ПЭЯ REE-ФГАП заметно изменяются относительно ГАП: параметр a снижается до $a_{сфА}$, параметр c , наоборот, выше $c_{сфА}$, кроме ФГАП с примесью Y, Ce, Eu и Er , что обусловлено типом REE, содержа-

ем и распределением структурных дефектов, прежде всего, молекул H_2O_{str} и ионов NH_4^+ . Кристаллохимические особенности синтезированных Ln-ФГАП в значительной степени обусловлены особенностями электронной структуры ионов Ln^{3+} .

2. Замещение $Ca \rightarrow La, Nd, Eu$ и Gd приводит к формированию в каналах преимущественно небольших кластеров ионов F^- и OH -групп ($F \cdots HO$). При внедрении Y, Ce, Pr, Dy, Ho и Er распределение ионов F и OH -групп более неравномерное, в заметном количестве присутствуют фрагменты гидроксильной структуры $(HO)_n$. Молекулы H_2O_{str} в REE-апатитах фиксированы, подобно молекулам воды в цеолитах. Частичное замещение $OH \rightarrow F$ не влияет на содержание молекул H_2O_{str} при замещении $Ca \rightarrow La, Ho$, приводит к снижению $[H_2O_{str}]$ при замещении $Ca \rightarrow Pr, Dy$ и повышению $[H_2O_{str}]$ в остальных образцах, особенно, в Nd -ФГАП (на 0,6 арфу). Предполагается, что наличие таких молекул может быть использовано в качестве критерия условий низкой температуры, высокой активности воды и содержания фтора при образовании апатитов.

3. С помощью метода ЯМР ^{19}F показано, что для REE-ФГАП характерно несколько типов структурного окружения ионов F . Предполагается, что дополнительные сигналы обусловлены ионами фтора, различающимися структурным окружением: F_2 — в приповерхностном слое нанокристаллитов, F_3 — возле молекул H_2O_{str} и F_4 — избыточными ионами F_0 вне каналов и/или ионами F в каналах возле V_{Ca_2} или V_{ph} . Наблюдается тенденция увеличения количества ионов F_2 и F_3 при замещении $Ca \rightarrow REE$ в апатитах, полученных при низкой температуре в водной среде.

4. По данным ЭПР, ионы Gd^{3+} занимают в Gd -ГАП и Gd -ФГАП позиции Ca_1 и Ca_2 с приблизительно статистическим распределением ($\varphi_{Gd} \approx 1,5$). Отсутствие характерных для апатитов ПЦ в спектрах образцов, кроме Y - и Dy -ФГАП, может быть обусловлено быстрой рекомбинацией центров при наличии молекул воды в структуре.

Работа выполнена при частичной поддержке ДФФД Украины (проект № Ф 53.6/026) и РФФИ (проект № 13-05-90432 Укр_ф_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм : Пер. с англ. / Под ред. Г.В. Скродского. — М. : Изд-во Иностран. лит., 1963. — 551 с.
2. *Брик А.Б., Франк-Каменецкая О.В., Дубок В.А., Калинин Е.А., Кузьмина М.А., Зорина М.Л., Дудченко Н.А., Калинин А.М., Багмут Н.Н.* Особенности изоморфных замещений в синтетических карбонатфторапатитах // *Мінерал. журн.* — 2013. — **35**, № 3. — С. 3—10.
3. *Гилинская Л.Г.* ЭПР центров OH^- — O^- — NO^- в природных апатитах // *Журн. структур. химии.* — 2001. — **42**, № 3. — С. 446—453.
4. *Гилинская Л.Г., Щербакова М.Я.* Изоморфные замещения и структурные нарушения в апатите по данным электронного парамагнитного резонанса // *Физика апатита.* — Новосибирск : Наука, 1975. — С. 7—63.
5. *Гюнтер Х.* Введение в курс спектроскопии ЯМР. — М. : Мир, 1984. — 478 с.
6. *Калинин Е.А., Брик А.Б., Николаев А.М., Калинин Е.А., Франк-Каменецкая О.В., Дубок В.А., Багмут Н.Н., Кузьмина М.А., Колесников И.Е.* Особенности структуры синтетических апатитов с примесными REE по данным спектроскопических и рентгеновских методов: I. Гидроксилapatиты // *Мінерал. журн.* — 2015. — **37**, № 4. — С. 21—35.
7. *Кнубовец Р.Г., Габуда С.П.* Исследование изоморфного замещения фтора на гидроксильную группу в апатитах методом ядерного магнитного резонанса // *Физика апатита.* — Новосибирск : Наука, 1975. — С. 100—112.
8. *Понюмаренко О.М., Кривдик С.Г., Дубина О.В.* Ендогенні апатит-ільменітові родовища Українського щита (геохімія, петрологія та мінералогія). — Донецьк : Ноулідж, 2012. — 229 с.
9. *Dubok O., Shynkaruk O., Vuzaneva E.* Lanthanides oxides usage to increase radiopaque of bioactive ceramics // *Funct. Materials.* — 2013. — **20**, No 2. — P. 172—178.
10. *Elliott J.C.* Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. — Amsterdam-London-New York-Tokyo : Elsevier, 1994. — 374 p.
11. *Fleet M.E.* Carbonated hydroxyapatite. Materials, Synthesis and Application. — Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. — 344 с.
12. *Frank-Kamenetskaya O., Kol'tsov A., Kuz'mina M., Zorina M., Poritskay L.* Ion substitutions and non-stoichiometry of carbonated apatite-(CaOH) synthesised by precipitation and hydrothermal methods // *J. Mol. Struct.* — 2011. — **992**. — P. 9—18.
13. *Freund F., Knobel R.M.* Distribution of fluorine in hydroxyapatite studied by infrared spectroscopy // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1977. — No 11. — P. 1136—1140.
14. *Hughes J.M., Cameron M., Mariano A.N.* Rare-earth-element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatites // *Amer. Miner.* — 1991. — **76**. — P. 1165—1173.
15. *Jagannathan R., Kottaisamy M.* Eu^{3+} luminescence: A spectral probe in $\text{M}_3(\text{PO}_4)_3\text{X}$ apatites (M = Ca or Sr; X = F^- , Cl^- , Br^- or OH^-) // *J. Phys. Chem. Condens. Matter.* — 1995. — **7**, No 44. — P. 8453—8466.
16. *Kafalak A., Kolodziejski W.* Complementary information on water and hydroxyl groups in nanocrystalline carbonated hydroxyapatites from TGA, NMR and IR measurements // *J. Mol. Struct.* — 2011. — **990**. — P. 262—270.
17. *Kolesov B.* Raman investigation of H_2O molecule and hydroxyl groups in the channels of hemimorphite // *Amer. Miner.* — 2006. — **91**, No 8—9. — P. 1355—1362.
18. *MASON H.E., Kozłowski A., Phillips B.L.* Solid-State NMR Study of the Role of H and Na in AB-Type Carbonate Hydroxylapatite // *Chem. Mater.* — 2008. — **20**. — P. 294—302.
19. *Pan Y., Fleet M.E., Chen N., Well J.A., Nilges M.J.* Site preference of Gd in synthetic fluorapatite by single-crystal W-band and X-ray refinement of the structure: a comparative study // *Can. Miner.* — 2002. — **40**, No 4. — P. 1103—1112.
20. *Regnier P., Lasaga A.C., Berner R.A., Han O.H., Zilm K.W.* Mechanism of CO_3^{2-} substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR spectroscopy, ^{13}C NMR and quantum-mechanical calculations // *Amer. Miner.* — 1994. — **79**, No 9—10. — P. 809—818.
21. *Rintoul L., Wentrup-Byrne E., Suzuki S., Grondahl L.* FT-IR spectroscopy of fluoro-substituted hydroxyapatite: strengths and limitations // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* — 2007. — **18**, No 9. — P. 1701—1710.
22. *Santos R.V., Clayton R.N.* The carbonate content in high-temperature apatite: An analytical method applied to apatite from the Jacupiranga alkaline complex // *Amer. Miner.* — 1995. — **80**, No 3—4. — P. 336—344.
23. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. A.* — 1976. — **32**. — P. 751—767.
24. *Taitai A., Lacout J.L.* Hydroxylation and fluorination of europium containing oxyapatites // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1987. — **48**, No 7. — P. 593—685.
25. *Tang J., Zhang P.* Lanthanide Single Molecule Magnets. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. — 211 p.
26. *Volkov A.G., Paula S., Deamer D.W.* Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers // *Bioelectrochem. Bioenergetics.* — 1997. — **42**. — P. 153—160.
27. *Vyalikh A., Simon P., Rosseeva E., Buder Ja., Scheler U., Kniep R.* An NMR Study of Biomimetic Fluorapatite — Gelatine Mesocrystals // *Sci. Rep.* — 2015. — **5**, No 15797. — P. 1—10.

Поступила 12.01.2016

REFERENCES

1. Abragam, A. (1961), *The principles of nuclear magnetism*, Clarendon Press, Oxford.
2. Brik, A.B., Frank-Kamenetskaya, O.V., Dubok, V.A., Kalinichenko, E.A., Kuz'mina, M.A., Zorina, M.L., Dudchenko, N.O., Kalinichenko, A.M. and Bagmut, N.N. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 35 No 3, pp. 3-10.
3. Gilinskaja, L.G. (2001), *Zhurnal strukturnoj himii*, Novosibirsk, Vol. 42 No 3, RU, pp. 446-453.
4. Gilinskaja, L.G. and Scherbakova, M.Ya. (1975), *Apatite physics*, Nauka, Novosibirsk, RU, pp. 7-63.
5. Gunther, H. (1980), *NMR Spectroscopy: An Introduction*, Publ. by John & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 478 p.
6. Kalinichenko, E.A., Brik, A.B., Nikolaev, A.M., Kalinichenko, A.M., Frank-Kamenetskaya, O.V., Dubok, O.V., Bagmut, N.N., Kuz'mina, M.A. and Kolesnikov, I.E. (2015), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 37 No 4, pp. 21-35.
7. Knubovec, R.G. and Gabuda S.P. (1975), *Apatite physics*, Nauka, Novosibirsk, RU, pp. 100-112.
8. Ponomarenko, O.M., Kryvdik, S.G. and Dubyna, O.V. (2012), *Endogenous apatite-ilmenite deposits of the Ukrainian Shield (ageochemistry, petrology and mineralogy)*, Noulidzh Press, Donetsk, UA, 229 p.
9. Dubok, O., Shynkaruk, O. and Buzaneva, E. (2013), *Funct. Materials*, Kharkiv, Ukraine, Vol. 20 No 2, pp. 172-178.
10. Elliott, J.C. (1994), *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, Amsterdam - London - New York - Tokyo, 374 p.
11. Fleet, M.E. and Pan, Y. (1995), *Amer. Miner.*, Vol. 80 No 3-4, pp. 329-335.
12. Frank-Kamenetskaya, O., Kol'tsov, A., Kuz'mina, M., Zorina, M. and Poritskay, L. (2011), *J. Mol. Struct.*, Vol. 992, pp. 9-18.
13. Freund, F. and Knobel, R.M. (1977), *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*, No 11, pp. 1136-1140.
14. Hughes, J.M., Cameron, M. and Mariano, A.N. (1991), *Amer. Miner.*, Vol. 76, pp. 1165-1173.
15. Jagannathan, R. and Kottaisamy, M. (1995), *J. Physics: Condensed Matter.*, Vol. 7 No 44, pp. 8453-8466.
16. Kafak, A. and Kolodziejski, W. (2011), *J. Mol. Struct.*, Vol. 990, pp. 262-270.
17. Kolesov, V. (2006) *Amer. Miner.*, Vol. 91 No 8-9, pp. 1355-1362.
18. Mason, H.E., Kozlowski, A. and Phillips, B.L. (2008), *Chem. Mater.*, Vol. 20, pp. 294-302.
19. Pan, Y., Fleet, M.E., Chen, N., Well, J.A. and Nilges, M.J. (2002), *Can. Miner.*, Vol. 40 No 4, pp. 1103-1112.
20. Regnier, P., Lasaga, A.C., Berner, R.A., Han, O.H. and Zilm, K.W. (1994), *Amer. Miner.*, Vol. 79 No 9-10, pp. 809-818.
21. Rintoul, L., Wentrup-Byrne, E., Suzuki, S., and Grondahl, L. (2007), *J. Materials Sci.: Materials in Medicine*, Vol. 18 No 9, pp. 1701-1710.
22. Santos, R.V. and Clayton, R.N. (1995), *Amer. Miner.*, Vol. 80 No 3-4, pp. 336-344.
23. Shannon, R.D. (1976), *Acta Crystal. A*, Vol. 32, pp. 751-767.
24. Taitai, A. and Lacout, J.L. (1987), *J. Phys. Chem. Solids.*, Vol. 48 No 7, pp. 593-685.
25. Tang, J. and Zhang, P. (2015), *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
26. Volkov, A.G., Paula, S. and Deamer, D.W. (1997), *Bioelectrochem. and Bioenergetics*, Vol. 42, pp. 153-160.
27. Vyalikh, A., Simon, P., Rosseeva, E., Buder, Ja., Scheler, U. and Kniep, R. (2015), *Sci. Reports*, Vol. 5, Article number 15797, pp. 1-10.

Received 12.01.2016

O.A. Калініченко¹, O.B. Брик¹, A.M. Ніколаєв²,
A.M. Калініченко¹, O.B. Франк-Каменецька², O.B. Дубок³,
M.M. Багмут¹, M.A. Кузьміна², I.E. Колесніков²

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: okalinichenko@nas.gov.ua, abrik@voliacable.com

² Федер. держ. бюджет. освіт. установа вищ. проф. освіти
"С.-Петербурзький держ. ун-т"
199034, м. Санкт-Петербург, Росія, Університетська наб., 7/9
E-mail: ofrank-kam@mail.ru; mak_5262@mail.ru

³ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, вул. Кржижановського, 3
E-mail: dubok@mail.ru

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ СИНТЕТИЧНИХ АПАТИТІВ З ДОМІШКОВИМИ REE ЗА ДАНИМИ СПЕКТРОСКОПІЧНИХ І РЕНТГЕНІВСЬКИХ МЕТОДІВ: II. ФТОРГІДРОКСИЛАПАТИТИ

За допомогою методів рентгенівської дифракції, інфрачервоної спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, електронного парамагнітного резонансу та рентгеноспектрального мікроаналізу досліджено синтетичні фторгидроксилапати (ФГАП) з домішками рідкісноземельних елементів (REE): Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho і Er.

Апатити синтезовано методом осадження з розчинів в умовах, наближених до умов (T , pH) біологічного синтезу, за вихідних співвідношень елементів (Ca, REE): $P = 2 : 1$; $REE : Ca = 0,05$, $F : P = 0,5$. Встановлено, що ступінь заміщення $Ca \rightarrow REE$ в Y- і Ce-ФГАП (близько 4 ат. %) нижчий, ніж співвідношення $REE : Ca$ в розчині при синтезі, в Er-ФГАП — приблизно дорівнює цьому співвідношенню, в ФГАП з домішками іншими REE розглянутого ряду — помітно вищий (5,5—6,9 ат. %). Y, Ce, Ho, Er займають позиції Ca2, решта REE — переважно Ca2. В каналах Y-, La- і Ce-ФГАП іони F займають близько половини структурних позицій. Каналам ФГАП з домішкою Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu і Gd властиво формування здебільшого невеликих кластерів іонів F^- і OH-груп, з домішкою Y, Ce, Pr, Dy, Ho і Er — помітної кількості фрагментів $(OH)_n$. Вхідження REE у ФГАП супроводжується включенням молекул води H_2O_{str} , фіксованих у структурі (0,07—0,81 apfu), та іонів NH_4^+ (0,03—0,25 apfu). Показано, що часткове заміщення $OH \rightarrow F$ призводить до помітних змін закономірностей включення REE в апатит. Вміст і розподіл у структурі молекул H_2O_{str} і фрагментів $OH \cdots F$, $OH \cdots OH$ і $F - H_2O_{str}$ визначені типом REE і, можливо, відображають умови низької температури та високої активності води під час утворення REE-apatиту. Показано, що дослідження, виконані із застосуванням комплексу методів, дозволили точніше визначити низку кристалохімічних особливостей REE-ФГАП.

Ключові слова: фторгідроксиapatит, REE-заміщення, ізоморфізм, ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, інфрачервона спектроскопія.

*E.A. Kalinichenko¹, A.B. Brik¹, A.M. Nikolaev²,
A.M. Kalinichenko¹, O.V. Frank-Kamenetskaya², A.V. Dubok³,
N.N. Bagmut¹, M.A. Kuz'mina², I.E. Kolesnikov²*

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: okalinichenko@nas.gov.ua, abrik@voliacable.com

² Federal State Budgetary Educational "Saint Petersburg State University"
7/9, University emb., Saint Petersburg, Russia, 199034
E-mail: ofrank-kam@mail.ru; mak_5262@mail.ru

³ I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine
3, Krzhizhanovsky Str., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: dubok@mail.ru

THE STRUCTURE FEATURES OF SYNTHETIC APATITES WITH REE IMPURITIES BY DATA OF SPECTROSCOPY AND X-RAY ANALYSIS METHODS: II. FLUORHYDROXYAPATITES

The methods of X-ray analysis, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, electronic paramagnetic resonance and X-ray spectroscopy microprobe analysis have been used to investigate the synthesized fluorhydroxyapatites (FHA) with impurities of rare-earth elements (REE): Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho and Er. Apatites had been synthesized by precipitation under conditions close to that at (T , pH) of biological synthesis and initial ratios of elements (Ca, REE): $P = 2 : 1$, $REE : Ca = 0.05$, $F : P = 0.5$. The degree of $Ca \rightarrow REE$ substitution in Y- and Ce-FHA is found to be lower (about of 4 at. %) than the ratio $REE : Ca$ in the solution at the synthesis, to be approximately equal to this ratio in Er-FHA and to be markedly higher of that (5—6.9 at. %) — in FHA with impurities of the other considered REE. Y, Ce, Ho and Er occupy Ca2 sites, the other REE — preferably, Ca2. F ions occupy about half of the structural sites in channels of Y-, La- and Ce-FHA. FHA channels doped with Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu and Gd are characterized by the formation, predominantly, of small clusters of F ions and OH-groups, with impurity of Y, Ce, Pr, Dy, Ho and Er — a significant number of $(OH)_n$ fragments. REE-substitutions in FHA followed by incorporation of water molecules H_2O_{str} , fixed in structure (0.07—0.81 apfu) and NH_4^+ ions (0.03—0.25 apfu). It is shown that the partial $OH \rightarrow F$ substitution leads to significant changes in REE incorporation in apatite. The content and distribution of H_2O_{str} molecules and fragments of $OH \cdots F$, $OH \cdots OH$ and $F - H_2O_{str}$ in structure are determined by the REE type and presumably reveal the conditions of low temperature and high water activity during REE-apatite formation. It is demonstrated that the studies performed by the complex techniques have allowed more accurately establish the number of crystallochemical features of REE-FHA.

Keywords: fluorhydroxyapatite, REE-substitutions, isomorphism, nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance, infrared spectroscopy.