

УДК 548.32 : 549.753.1 : 546.650 : 543.429.23

Е.А. Калиниченко<sup>1</sup>, А.Б. Брик<sup>1</sup>, А.М. Николаев<sup>2</sup>,  
А.М. Калиниченко<sup>1</sup>, О.В. Франк-Каменецкая<sup>2</sup>, А.В. Дубок<sup>3</sup>,  
Н.Н. Багмут<sup>1</sup>, М.А. Кузьмина<sup>2</sup>, И.Е. Колесников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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 Ca<sub>2</sub>, остальные REE — в основном Ca<sub>2</sub>. 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)<sub>n</sub>. Вхождение REE в ФГАП сопровождается внедрением молекул воды H<sub>2</sub>O<sub>str</sub>, фиксированных в структуре (0,07—0,81 арфу), и ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (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 H<sub>2</sub>O<sub>str</sub> и кластеров OH...F, OH...OH и F — H<sub>2</sub>O<sub>str</sub> 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

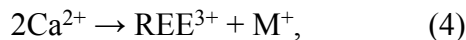
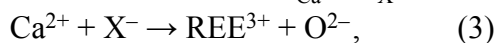
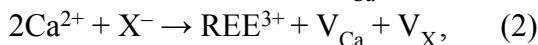
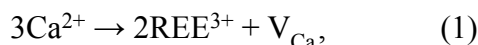
пород, преобладают фторapatиты Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> (ФАП) и фторгидроксилapatиты (ФГАП) Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(X)<sub>2</sub>, где X = F, OH. В ФАП и ФГАП часто происходит замещение ионов Ca ионами редкоземельных элементов (REE) [8, 14, 15, 19 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  $\text{PO}_4$ -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  $\text{Ln}^{3+}$ , 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  $\text{Ln}^{3+}$  [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 ( $\text{H}_2\text{O}_{str}$ ). В ГАП моле-

кулы  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  занимают вакансии  $V_{\text{OH}}$  или фиксированы на дефектах структуры, в карбонатфторапатитах (КФАП) они внедрены возле карбонат-ионов — в  $V_{\text{F}}$  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  $\text{OH}^-$  (на  $3570 \text{ см}^{-1}$  в ГАП), молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  и ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в позициях  $\text{PO}_4$ -тетраэдров (замещение  $B$ -типа) смещаются в низкочастотную область, полоса на  $633 \text{ см}^{-1}$  от ионов  $\text{OH}^-$  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  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  диамагнитны, остальные ионы  $\text{REE}^{3+}$  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  $\text{apfu}$  (*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  $1385\text{ см}^{-1}$  ( $j_{Ln} = I_{Ln}/I_{La}$ ) и около  $870\text{ см}^{-1}$ , 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  $10\text{ кГц}$ ).

Химические сдвиги  $\delta$  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 <sup>2</sup>		Stoichiometry <sup>2</sup>		Lattice parameters		$\varphi_{REE}^1$	Quadrupole moment of 4f shell $Q_2$ [25]
				REE Ca + REE	Ca + REE P + C	a	c				
				at. %		nm					
Y	$Y_2(SO_4)_3$	C-75 <sup>3</sup>	3.2	3.7	n/m <sup>4</sup>	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 <sup>4</sup>	-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 <sup>3</sup>	7.5	5.5	1.82	0.9374 (2)	0.6887 (2)	Ca2/Ca1	-0.505		
Ho	$Ho(NO_3)_3$	C-74 <sup>3</sup>	9.8	6.3	1.71	0.9378 (2)	0.6889 (2)	Ca2	-0.185		
Er	$Er_2(SO_4)_3$	C-76 <sup>3</sup>	7.7	5.0	1.77	0.9373 (2)	0.6883 (2)	Ca2	0.176		
—	—	C-44	—	—	n/m <sup>4</sup>	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. <sup>1</sup> — по интенсивности полосы на  $540\text{--}530\text{ см}^{-1}$  в спектре ИКС относительно Gd-ФГАП; <sup>2</sup> — атомные количества; <sup>3</sup> — примесь  $REE^{3+}PO_4$ ; <sup>4</sup> — не определяли.

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

тельно тетраметилсилана. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$  регистрировали при тех же параметрах магнитного поля, что и ЯМР  $^1\text{H}$ . 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  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  и определения содержания адсорбированной воды ( $\text{H}_2\text{O}_{ads}$ ) и, после ее удаления — молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$ , ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{NH}_4^+$  в Y- и La-ФГАП, приведены в [6].

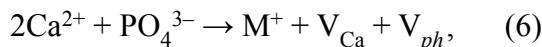
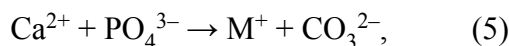
Содержание ионов F в этих образцах (на 1 г образца) определяли по данным стационарного ЯМР  $^{19}\text{F}$ :  $N_F = N_F^0(I_s/I_0)/m_s$ , где  $N_F^0$  — количество ионов F на 1 г эталона (обр. А-1 [2]),  $I_s$  и  $I_0$  — интегральная интенсивность сигнала образца и эталона, соответственно,  $m_s$  — 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  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  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  $\text{O}^{2-}$ :  $[\text{X}^-] = [\text{OH}^-] + [\text{F}^-] < 2 \text{ apfu}$ .

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  $\text{PO}_4$  ( $V_{ph}$ ) при низком содержании  $V_{Ca}$ .

Учитывая полученные данные, содержание структурных дефектов (ионов  $\text{REE}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , вакансий Ca, X,  $\text{PO}_4$ ) в Y- и La-ФГАП определяли, рассматривая схемы замещения (1)–(4) и возможные схемы внедрения ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  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

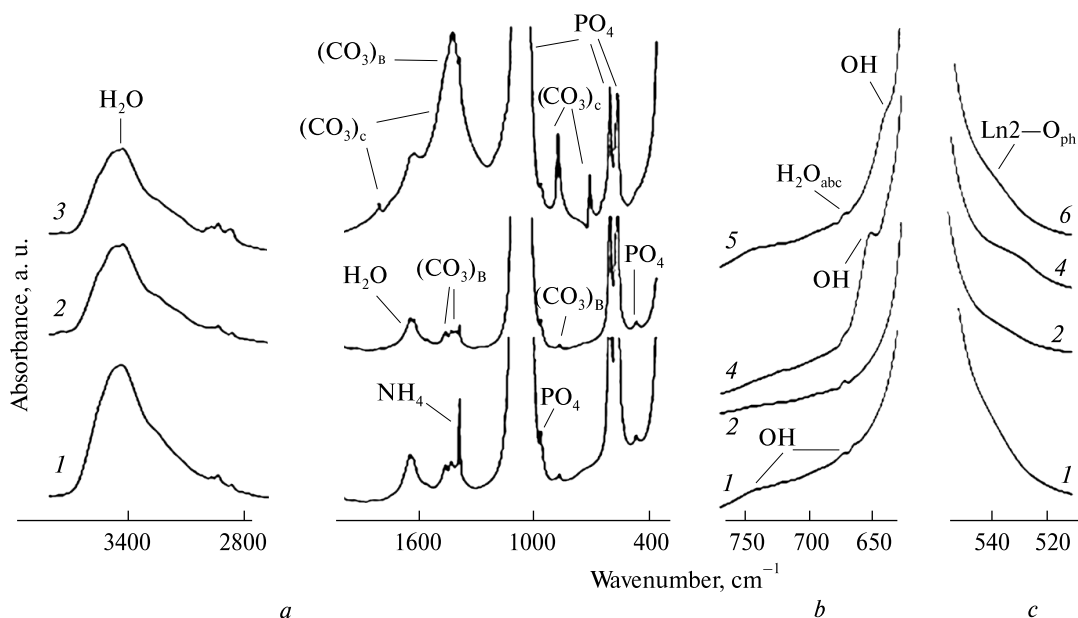


Рис. 1. ИК-спектры РЕЕ-ФГАП с примесью La (1), Gd (2), Dy (3), Y (4), Ho (5), Nd (6): *a* — общий вид в диапазонах колебаний, характерных для апатита, *b* — диапазон 750–620 см<sup>-1</sup>, *c* — диапазон 560–500 см<sup>-1</sup>. Полосы, обусловленные колебаниями связей в ионах CO<sub>3</sub><sup>2-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

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<sup>-1</sup> range, *c* — the 560–500 cm<sup>-1</sup> range. The bands caused by bond vibrations in CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions in calcite structure are designated by (CO<sub>3</sub>)<sub>c</sub>, of *B* type in apatite structure — by (CO<sub>3</sub>)<sub>B</sub>.

РЕЕ, кроме Y (данные отсутствуют), — заметно выше (табл. 1). Это может быть обусловлено завышенными значениями содержания РЕЕ вследствие микрогетерогенности образцов и наличия вакансий PO<sub>4</sub>-тетраэдров.

В ИК-спектрах исследованных РЕЕ-ФГАП (рис. 1, табл. 2) проявляются полосы, характерные для структуры апатита с примесными ионами РЕЕ<sup>3+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>B</sub> [9–13, 16, 18, 20–22]. Колебания связей PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-ионов (табл. 2) наблюдаются приблизительно на таких же частотах, что и в спектрах РЕЕ-ГАП [6]. Разделение составляющих колебания ν<sub>4</sub> PO<sub>4</sub> при высокочастотном смещении полосы с 602 см<sup>-1</sup> [16] указывает на среднюю окристаллизованность структуры образцов. Во всех спектрах отсутствуют полосы от ионов HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в структуре апатита (551 см<sup>-1</sup>) (рис. 1, *c*) и от терминальных PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-ионов на поверхности кристаллитов (587 см<sup>-1</sup>) [16].

Аналогично РЕЕ-ГАП [6], наблюдаются полосы от OH-групп и связанных молекул H<sub>2</sub>O (рис. 1, *a*, *b*; табл. 2).

Широкая полоса с основным максимумом на частоте около 3400 см<sup>-1</sup> представляет собой суперпозицию компонент (табл. 2): на 3550 см<sup>-1</sup> — от OH-групп и молекул H<sub>2</sub>O<sub>str</sub>, 3430 см<sup>-1</sup> — от

молекул H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>, 3290 см<sup>-1</sup> — обертона деформационных колебаний на 1640 см<sup>-1</sup>.

Полоса на частоте около 1630 см<sup>-1</sup> разделяется на две компоненты (табл. 2). Компонента на 1640 см<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> (Dy, Ho). Соотношение интенсивностей этих полос меняется в широком диапазоне: I<sub>1620</sub>: I<sub>1640</sub> ≈ 1 (Nd, Gd, Ho), ≈ 4 (Y, Eu, Er), ≈ 10 (La, Pr) и 110 (Dy).

При частоте около 1630 см<sup>-1</sup> проявляются деформационные колебания связанных молекул воды — адсорбированных (H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>) и фиксированных в структуре (H<sub>2</sub>O<sub>str</sub>) [10, 11, 16, 17]. Поскольку величины [H<sub>2</sub>O<sub>str</sub>] в Y- и Eu-ФГАП, определенные по интенсивности полосы на 1640 см<sup>-1</sup> и данным ЯМР <sup>1</sup>H, совпадают, можно сделать вывод, что полоса на 1640 см<sup>-1</sup> во всех спектрах обусловлена молекулами H<sub>2</sub>O<sub>str</sub>. Соответственно полоса на 1620 см<sup>-1</sup> обусловлена молекулами H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> 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 (>>1) значением  $I_{1620} : I_{1640}$  для ФГАП с примесью Y, La, Pr, Eu, Dy и Er.

Спектры образцов в диапазоне 747–631  $\text{см}^{-1}$  заметно различны (рис. 1, *b*, табл. 2). На частоте 665  $\text{см}^{-1}$  проявлены либрационные колебания молекул  $\text{H}_2\text{O}_{ads}$ , на остальных частотах — ОН-групп в разном окружении [13, 21]. Можно предположить, что на частоте 633  $\text{см}^{-1}$  проявляются ОН-группы во фрагментах  $(\text{HO})_n$  при  $n \gg 1$ , подобных существующим в структуре ГАП [13, 16, 21], на 644  $\text{см}^{-1}$  — во фрагментах  $(\text{HO})_n$  с  $n \geq 1$ .

На частоте 1385  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются полосы от ионов  $\text{NH}_4^+$  [10].

Слабые полосы на частотах 1460 и 1420  $\text{см}^{-1}$  характерны для ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  B-типа [11, 12, 18, 20]. В спектре Ду-ФГАП эти полосы заметно интенсивнее. Полосы от ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  A-типа в спектрах синтезированных образцов отсутствуют. Внедрение небольшого количества ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  обусловлено условиями синтеза в присутствии атмосферного  $\text{CO}_2$ .

Полоса на частоте около 870  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, *a*) представляет собой суперпозицию компонент на 877–871 и 866  $\text{см}^{-1}$ . В диапазоне частот 879–871  $\text{см}^{-1}$  проявляются деформационные колебания ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  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  $\text{см}^{-1}$ ) и ионов F (866  $\text{см}^{-1}$ ) в синтезированных REE-ФГАП.

Спектр Ду-ФГАП отличается от остальных спектров интенсивными пиками на 1440, 875 и 711  $\text{см}^{-1}$  и полосой на 1800  $\text{см}^{-1}$ , которые характерны для ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в спектре кальцита ( $(\text{CO}_3)_c$ ). Сигнал на 711  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, *c*, кривая 4), обусловленная колебаниями связей  $\text{Ln}2 - \text{O}_{ph}$  возле ОН-групп в каналах ФГАП

Таблица 2. Полосы ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах синтезированных ФГАП с примесью REE<sup>1</sup>, кроме Ce

Table 2. IR absorbtion peak positions ( $\text{cm}^{-1}$ ) in spectra of synthesized FHA with REE<sup>1</sup>, except Ce

Vibrational mode	Structure	FHA with REE, except Ce	Peak position, $\text{cm}^{-1}$	Ref.
O–H ( $\nu$ )	$\text{OH}^-$ , $\text{H}_2\text{O}_{str}$ $\text{H}_2\text{O}_{ads}$	All	$\approx 3550$ $\approx 3430$	[11, 13, 21]
$\text{H}_2\text{O}$ ( $2\delta$ )	$\text{H}_2\text{O}_{str}$ (H-bonds)	All	$\approx 3300$	[17]
$\text{PO}_4$ ( $\nu_1 + \nu_3$ )	Apatite	All	2100	[17]
$\text{H}_2\text{O}$ ( $\delta$ )	$\text{H}_2\text{O}_{str}$ (H-bonds) $\text{H}_2\text{O}_{ads}$ (strong H-bonds)	All	$\approx 1640$ $\approx 1627-1615$	Present work, [17, 21]
$\text{CO}_3$ ( $\nu_3$ )	B type (apatite)	All	1460, 1420	[11, 12, 18]
$\text{NH}_4$ ( $\nu_4$ )	Apatite		1385	[10]
$\text{PO}_4$ ( $\nu_3$ )	Apatite		1190, 1090, 1035	[18]
$\text{PO}_4$ ( $\nu_1$ )	Apatite		965	[18]
$\text{CO}_3$ ( $\nu_2$ )	B type (apatite) $\text{OH}^-$ Near $\text{F}^-$	All	877–871 866	[11, 18, 20]
O–H ( $\delta$ ) 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]
$\text{H}_2\text{O}_{ads}$ ( $\gamma$ )	$\text{H}_2\text{O}_{ads}$	Y, La, Nd, Gd, Dy, Ho	665	[13, 16, 21]
$\text{PO}_4$ ( $\nu_4$ )	Apatite	All	607, 578, 565	[16, 18]
$\text{Ln}2 - \text{O}_{ph}$	Near $\text{OH}^-$ in apatite		540–530	[24]
$\text{PO}_4$ ( $\nu_2$ )	Apatite		470	[16, 18]

Примечание. <sup>1</sup> Спектр Ду-ФГАП отличается от остальных образцов (см. текст).

Note. <sup>1</sup> Du-FHA spectrum differs from the other samples (see text).

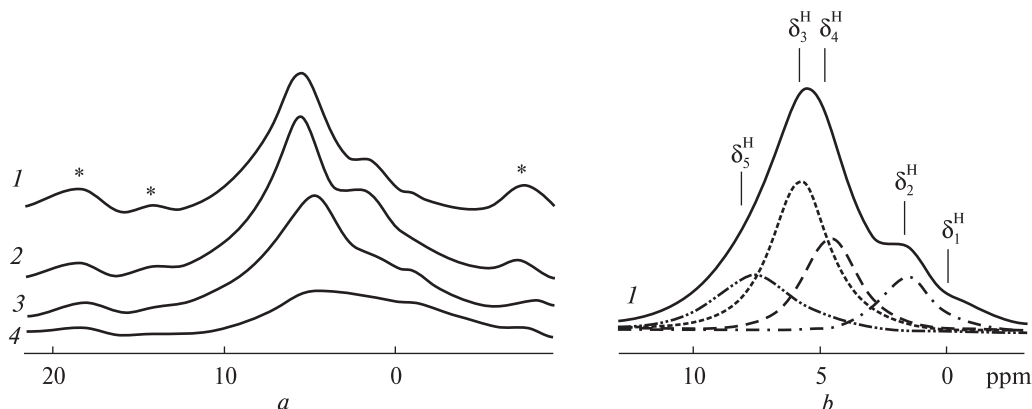


Рис. 2. Спектры MAS ( $\nu_0 = 5$  кГц) ЯМР  $^1\text{H}$  ФГАП: *a* — общий вид: La (1), Eu (2), Pr (3), Gd (4), символом \* обозначены вращательные сателлиты; *b* — разложение спектра La-ФГАП (сплошная линия) на компоненты  
 Fig. 2.  $^1\text{H}$  MAS ( $\nu_0 = 5$  kHz) NMR spectra of FNA: *a* —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

[24]. В спектрах остальных REE-ФГАП эта полоса менее выражена (рис. 1, *c*, кривые 1, 2 и 6). Для замещений Ln в позициях Ca2 возле ионов F характерна полоса на частоте около  $550\text{ см}^{-1}$  [24], которая отсутствует во всех спектрах.

**ЯМР  $^1\text{H}$ .** Спектры стационарного ЯМР  $^1\text{H}$  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  $\text{H}_2\text{O}_{ads}$  отсутствуют, наблюдаются компоненты от OH-групп и ионов  $\text{NH}_4^+$  и дублетные сигналы от молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$ . Одинаковые изменения формы дублетной линии в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  *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  $\text{H}_2\text{O}_{str}$ . При выдерживании образцов на воздухе молекулы  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  вновь входят в структуру.

В стационарных спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  ФГАП с примесью парамагнитных ионов  $\text{REE}^{3+}$  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  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  некоторых образцов  
 Table 3. The parameters of  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS ( $\nu_0 = 5$  kHz) NMR spectra of some samples

FNA	M	$^1\text{H}$ MAS NMR						$^{31}\text{P}$ MAS NMR					
		OH...OH		OH...F		$I_1^{\text{H}} : I_2^{\text{H}}$	$\text{H}_2\text{O}_{str}$		P1		P2		$I_1^{\text{P}} : I_2^{\text{P}}$
		$\delta_1^{\text{H}}$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\delta_2^{\text{H}}$	$\Delta\nu_{1/2}$		$\delta_3^{\text{H}}$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\delta_1^{\text{P}}$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\delta_2^{\text{P}}$	$\Delta\nu_{1/2}$	
		$\mu_B$	ppm				rel. un.	ppm				rel. un.	
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

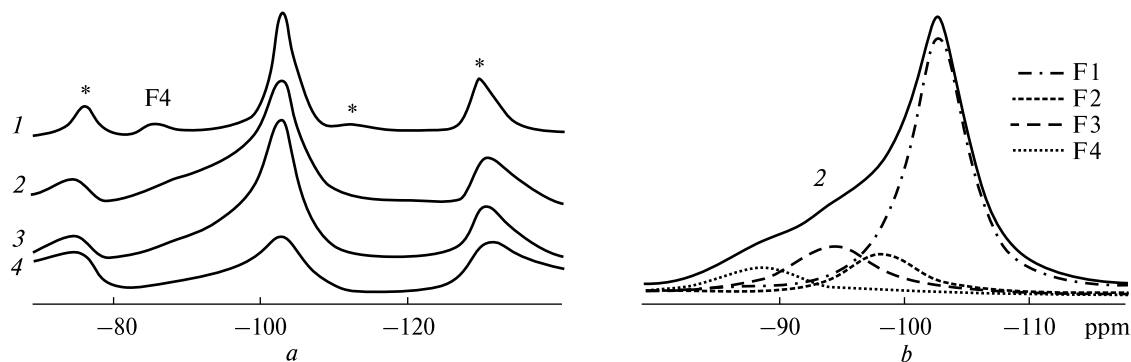


Рис. 3. Спектры MAS ( $\nu_0 = 10$  кГц) ЯМР  $^{19}\text{F}$  ФГАП: *a* — А-4 (1), La (2), Ce (3), Gd (4), символом \* обозначены вращательные сателлиты; *b* — разложение спектра La-ФГАП (сплошная линия) на компоненты  
 Fig. 3.  $^{19}\text{F}$  MAS ( $\nu_0 = 10$  kHz) NMR spectra of FNA: *a* — А-4 (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  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  (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  $\delta_1^{\text{H}}$ ) и возле ионов F (ОН $\cdots$ F — компонента на  $\delta_2^{\text{H}}$ ), и присутствие молекул воды — фиксированных в структуре ( $\delta_3^{\text{H}}$ ), и адсорбированных на поверхности кристаллитов ( $\delta_4^{\text{H}}$ ). Компонента на  $\delta_5^{\text{H}} = 7,8$  ppm обусловлена ионами  $\text{NH}_4^+$ , присутствующими в образцах, по данным ИКС.

Сопоставление спектров MAS ЯМР  $^1\text{H}$  ГАП [6] и ФГАП (табл. 3) при замещении одинаковыми РЕЕ показывает, что компонента на  $\delta_2^{\text{H}}$  отсутствует в РЕЕ-ГАП. Это подтверждает соотношение этой компоненты с протонами во фрагментах ОН $\cdots$ F. Компонента на  $\delta_1^{\text{H}}$  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  $\delta_1^{\text{H}}$  и  $\delta_2^{\text{H}}$  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  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  ( $\delta_4^{\text{H}}$ ) в полученных спектрах MAS ЯМР  $^1\text{H}$  РЕЕ-ФГАП изменяется в диапазоне 1 ppm без видимой закономерности.

**ЯМР  $^{19}\text{F}$ .** Стационарные спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  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  $^{19}\text{F}$  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  $\delta_1^{\text{F}}$ ,  $\delta_3^{\text{F}}$  и  $\delta_4^{\text{F}}$ . Компонента  $\delta_2^{\text{F}}$  смещена на 2–4 ppm относительно  $\delta_1^{\text{F}}$ : 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  $\delta_1^{\text{F}}$  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  $^{19}\text{F}$  два таких структурно неэквивалентных положения F1 не разрешаются, вероятно, вследствие слабого влияния Н-связи на спектр фтора [7].

Соотношение значений интенсивности компонент  $\delta_2^{\text{F}}$  и  $\delta_1^{\text{F}}$  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<sup>b</sup>). Небольшое снижение экранирования ионов F2<sup>b</sup> 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 ( $\text{CO}_3^{2-}$ )<sub>B</sub>, 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  $\delta_2^{\text{F}}$  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.

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

С целью уточнения структурного окружения ионов F были зарегистрированы спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  *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  $^{19}\text{F}$  и компоненты от молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  ( $\delta_3^{\text{H}}$ ) в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  исследованных образцов позволяет предположить, что ионы F3 локализованы возле молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$ .

В спектрах КФАП на химическом сдвиге около  $\delta_4^{\text{F}}$  проявляются избыточные ионы F<sub>0</sub>,

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

FHA	Component								
	F(OH) — F1 — F		F(OH) — F2 <sup>b</sup> — F		$\text{H}_2\text{O}_{str}$ — F3 — F		{V <sub>Ca2</sub> , V <sub>ph</sub> } F4 — F		$I_1^{\text{F}} : I_2^{\text{F}} : I_3^{\text{F}} : I_4^{\text{F}}$
	$\delta_1^{\text{F}}$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\delta_2^{\text{F}}$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\delta_3^{\text{F}}$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\delta_4^{\text{F}}$	$\Delta\nu_{1/2}$	
	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			$(\text{CO}_3^{2-})_B \text{F2} - \text{F}$						
A-1 <sup>1</sup>	–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. <sup>1</sup> — 1,37 apfu F, по данным химического анализа.

Note. <sup>1</sup> — 1.37 apfu F by chemical analysis data.

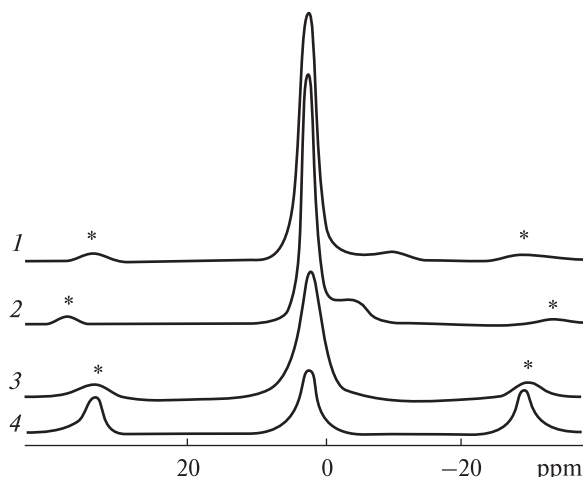


Рис. 4. Спектры MAS ( $\nu_0 = 5$  кГц) ЯМР  $^{31}\text{P}$  ФГАП с примесью Y (1), La (2), Pr (3), Gd (4). Вращательные спутники обозначены символом \*

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

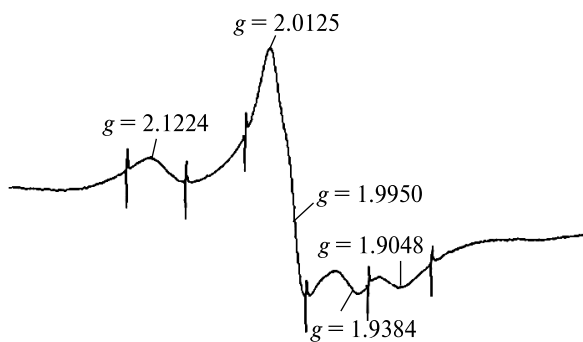


Рис. 5. Фрагмент спектра ЭПР Gd-ФГАП после отжига при  $T = 700$  °C. Узкие линии обусловлены ионами  $\text{Mn}^{2+}$  в эталоне MgO

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

внедренные вне каналов возле ионов  $(\text{CO}_3^{2-})_B$  [2]. Сигнал на  $\delta_4^F$  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  $\delta_4^F$  указывает на максимальное дезкранирование ионов F4. Можно предположить, что ионы F4 могут быть локализованы в каналах возле вакансий — Ca2 или  $\text{PO}_4$ -тетраэдров.

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

Спектры MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  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  $\text{REE}^{3+}$ , 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  $\delta^P = -9,5$  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  $\text{YPO}_4$  (табл. 1).

Асимметричные линии в спектрах MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  ФГАП с парамагнитными REE (Ce, Pr, Gd) представляют собой суперпозицию двух компонент на (в ppm):  $\delta_1^P = 1,95-2,3$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 2,86-3,84$ ) и  $\delta_2^P = 5,02-5,46$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 2,5-6,61$ ) (табл. 3). Эти компоненты обусловлены ионами фосфора в двух неэквивалентных структурных окружениях: на  $\delta_1^P$  — в структуре апатита, на  $\delta_2^P$ , 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  $\text{Gd}^{3+}$  [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  $T = 700$  °C 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 at. %) 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 at. %).

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

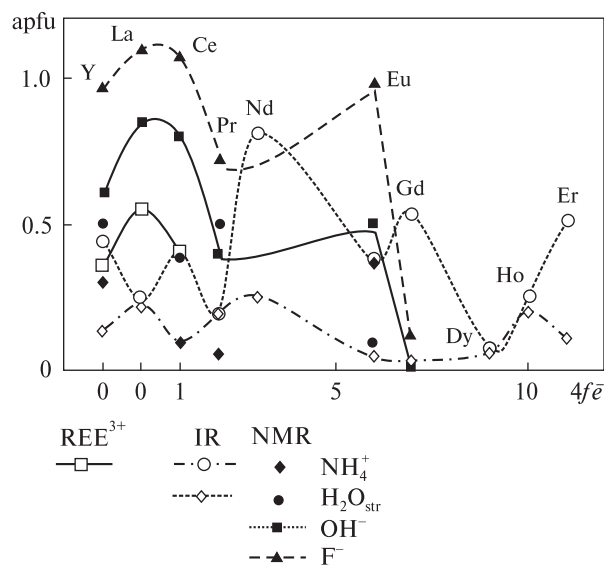


Рис. 6. Содержание ряда ионов и молекул  $H_2O_{str}$  в синтезированных REE-ФГАП в зависимости от количества  $4f$  электронов в ионе  $REE^{3+}$ :  $[NH_4^+]$  и  $[H_2O_{str}]$  во всех образцах, кроме Ce-ФГАП — по данным ИКС,  $[F^-]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[NH_4^+]$  и  $[H_2O_{str}]$  в ФГАП с примесью 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].

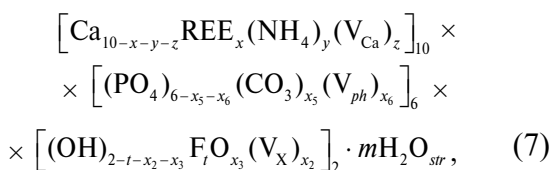
Данные ЭПР показали, что распределение Gd по позициям Ca1 и Ca2 в ФГАП статистическое ( $\varphi_{Gd} \sim 1,5$ ). Подобное распределение ( $\varphi_{Gd} = 1,4$ ) наблюдалось и в Gd-ФГАП, синтезированном при высокой температуре [19].

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  $[NH_4^+]$  во ФГАП с примесью Y, Pr и Gd и  $[H_2O_{str}]$  — в Pr- и Gd-ФГАП, определенные с помощью этих методов, заметно различаются. Можно предположить, что величина  $[OH^-]$  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  $[F^-]$  приблизительно соответствует содержанию фтора в этих образцах. Очень низкое содержание H-содержащих группировок и существенное снижение  $[F^-]$  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  $M(Gd^{3+})$  [6].

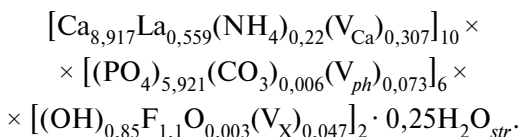
Используя полученные данные, мы рассмотрели возможные схемы замещений и определили содержание  $[REE^{3+}]$  (рис. 6) и других возможных структурных дефектов во ФГАП с примесью Y, La и Ce. В этих образцах ионы F занимают приблизительно половину позиций в каналах (рис. 6).

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



где  $x = [REE^{3+}] = 2 \cdot x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 0,36 - 0,56$ ;  $x_1 = 0$  (Y), 0,09 (Ce), 0,19 (La);  $x_2 = [V_X] = 0,05$  (La), 0,12 (Ce), 0,23 (Y);  $x_3 = [O^{2-}] = 0$  (Ce), 0,003 (La), 0,2 (Y);  $x_4 = 0,06$  (Y), 0,1 (Ce), 0,14 (La);  $y = [NH_4^+] = x_4 + x_5 + x_6 = 0,1 - 0,22$ ,  $x_5 = [CO_3^{2-}] = 0$  (Ce), 0,006 (Y, La),  $x_6 = [V_{ph}] = 0$  (Ce), 0,07 (Y, La),  $z = [V_{Ca}] = x_1 + x_2 + x_4 = 0,297 - 0,4$ ,  $t = [F^-] = 0,97 - 1,1$ ,  $m = 0,25 - 0,5$ .

Например, приблизительная 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  $[F^-]$  и  $[OH^-]$  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  $OH \cdots F$ , 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 ( $F \cdots HO(NO)_n$ ), 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  $(NO)_n$  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  $F \cdots NO$ .

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  $Ca \rightarrow La, Ho$ , приводит к заметному снижению  $[H_2O_{str}]$  при замещении  $Ca \rightarrow Pr, Dy$  и увеличению  $[H_2O_{str}]$  — в остальных образцах.

Сходство структуры полосы поглощения с частотой около  $1630 \text{ см}^{-1}$  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,  $(H_2O_{ads})$  [9—11] и молекулы воды, фиксированные в структуре  $(H_2O_{str})$ . Параметры полос на частоте около  $1620 \text{ см}^{-1}$  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:  $[V_X] < [H_2O_{str}]$ . 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  $OH \rightarrow F$  в половине позиций в каналах ГАП при замещении  $Ca \rightarrow La$  практически не влияет на сопутствующее внедрение молекул  $H_2O_{str}$  в структуру при одинаковых условиях низкотемпературного синтеза.

Замещения  $Ca \rightarrow La, Pr, Nd$  и  $Ho$  во ФГАП сопровождаются внедрением в структуру около  $0,2 \text{ арфу } NH_4^+$  (рис. 6). Степень внедрения ионов  $NH_4^+$  снижается в 2–3 раза при замещении  $Y, Ce, Eu, Gd$  и  $Er$  и очень низка ( $0,03 \text{ арфу}$ ) в Ду-ФГАП. Сопутствующее внедрение ионов  $NH_4^+$  и тенденция снижения  $[NH_4^+]$  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  $0,005 \text{ нм}$ , до  $a_{\text{СФА}}$ . Параметр  $c_{\text{ФГАП}}$ , наоборот, повышается приблизительно на  $0,01 \text{ нм}$ , кроме Се- 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  $R \approx R(Ca^{2+})$  [23] и разным распределением по позициям Ca1 и Ca2 (La, Ce, Pr, Nd, Eu). Параметр  $c_{\text{ФГАП}}$  достигает наибольших значений при  $[NH_4^+] \approx 0,2 \text{ арфу}$  (La, Pr, Nd) и снижается при  $[NH_4^+] \approx 0,1 \text{ арфу}$  (Y, Ce, Eu, Er). Повышение степени замещения REE с  $R \approx R(Ca^{2+})$  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 Се-ФГАП (табл. 1), можно предположить, что Се 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  $4f$ -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  $4f$ -оболочки. Во ФГАП повышается степень внедрения в позицию Ca2 ионов с  $L = 6$  и немного приплюснутой  $4f$ -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  $4f$ -оболочкой ( $Pr^{3+}, Dy^{3+}: Q_2 \approx -0,5$ ). Внедрение F не влияет на распределение ионов  $Eu^{3+}$  ( $L = 3$ , сферическая  $4f$ -оболочка) в обеих позициях и ионов  $Er^{3+}$  ( $L = 6$ , вытянутая  $4f$ -оболочка:  $Q_2 > 0$ ) в позициях Ca2.

Содержание  $[H_2O_{str}]$  во ФГАП заметно зависит от симметрии  $4f$ -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  $0,6 \text{ арфу}$ ), при внедрении ионов с  $L = 5$  ( $Pr^{3+}, Dy^{3+}$ ), наоборот, снижается приблизительно на  $0,2 \text{ арфу}$ . Содержание  $[NH_4^+]$  во ФГАП в большей степени определено параметрами формы  $4f$ -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  $0,14$ – $0,25 \text{ арфу}$ ) при  $Q_2 = 0$  ( $Eu^{3+}, Gd^{3+}$ ).

Полученные результаты можно объяснить различиями в деформации и перекрывании  $4f$ -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  $4f$ -оболочки, пять лигандов (1 атом O1 и 4 атома O3) атома Ln2 — приблизительно по экватору  $4f$ -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  $\text{Ln}^{3+}$  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  $\text{Ln}^{3+}$  с  $L = 0$  и 5 в позиции  $M1$  во ФГАП.

Зависимость  $[\text{H}_2\text{O}_{str}]$  от величины  $L$  показывает, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  внедрены в окрестности атомов Ln2. Существенное снижение  $[\text{NH}_4^+]$  при вхождении во ФГАП ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  с  $Q_2 = 0$  (табл. 1) можно объяснить внедрением ионов  $\text{NH}_4^+$  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  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  приводит к деформации координационного окружения и уменьшению объемов ближайших полиэдров  $\text{Ca}_1\text{O}_9$ , что снижает степень внедрения в такие позиции Ca1 ионов  $\text{NH}_4^+$  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  $\delta_1^{\text{H}}$  в интенсивность сигнала увеличивается, компоненты на  $\delta_2^{\text{H}}$  — снижается, относительно La-ФГАП. Это можно объяснить внедрением заметного количества парамагнитных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  в позиции Ca2 возле OH-групп во фрагментах  $\text{OH}\cdots\text{F}$  ( $\delta_2^{\text{H}}$ ) и "выключением" из резонанса протонов в этих группировках. Близкие значения  $\delta_1^{\text{H}}$  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  $\delta^{\text{H}}$  в Pr-ФГАП (табл. 3) указывает на

снижение влияния ионов  $\text{Pr}^{3+}$  на протоны OH-групп и молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$ . Принимая во внимание оценку распределения  $\varphi_{\text{Pr}}$ , по данным ИКС (табл. 1), и низкое содержание молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  в этом образце (рис. 6), можно предположить, что значительная часть Pr внедрена в позиции Ca1, а молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  — в каналы. Этим можно объяснить и высокое значение параметра  $c_{\text{Pr-ФГАП}}$ .

Данные MAS ЯМР  $^1\text{H}$  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  $\text{H}_2\text{O}_{str}$ , поскольку наблюдается корреляция температурных изменений компоненты F3 в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  *in situ* и компоненты от молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  *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  $\text{PO}_4$ -тетраэдров. Компонента от ионов F4 наблюдается в спектрах природных Ca-ФАП (А-4), композитах на основе Ca-ФАП [27] и природных и синтетических КФАП (А-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  $\text{F}_0$  вне каналов, поскольку вакансий в каналах этих образцов существенно меньше, чем молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  (см. (7)), хотя часть молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  может быть внедрена и вне каналов.

Для молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  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  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  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  $Ca2$  ( $O^-$  ( $Y2$ ) —  $OH$ ) 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 ат. %) при внедрении  $Pr$  и  $Eu$ , и снижается — от 0,4 ат. % ( $La, Nd$ ) до 1,9 ат. % ( $Er$ ). Во ФГАП повышается степень внедрения  $La, Pr$  и  $Dy$  в позиции  $Ca1$ ,  $Y, Nd$  и  $Ho$  — в позиции  $Ca2$ . REE в позициях  $Ca2$  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:  $F2$  — в приповерхностном слое нанокристаллитов,  $F3$  — возле молекул  $H_2O_{str}$  и  $F4$  — избыточными ионами  $F_0$  вне каналов и/или ионами  $F$  в каналах возле  $V_{Ca2}$  или  $V_{ph}$ . Наблюдается тенденция увеличения количества ионов  $F2$  и  $F3$  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  $Ca1$  и  $Ca2$  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., Калиниченко Е.А., Кузьмина М.А., Зорина М.Л., Дудченко Н.А., Калиниченко 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  $\text{OH}^-$  —  $\text{O}^-$  —  $\text{NO}^-$  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. *Калиниченко Е.А., Брик А.Б., Николаев А.М., Калиниченко А.М., Франк-Каменецкая О.В., Дубок А.В., 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. *Пonomarenko O.M., Kривдик 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.*  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence: A spectral probe in  $\text{M}_3(\text{PO}_4)_3\text{X}$  apatites (M = Ca or Sr; X =  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  or  $\text{OH}^-$ ) // *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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{CO}_3^{2-}$  substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR spectroscopy,  $^{13}\text{C}$  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. Калініченко<sup>1</sup>, O.B. Брик<sup>1</sup>, A.M. Ніколаєв<sup>2</sup>,  
A.M. Калініченко<sup>1</sup>, O.B. Франк-Каменецька<sup>2</sup>, O.B. Дубок<sup>3</sup>,  
M.M. Багмут<sup>1</sup>, M.A. Кузьміна<sup>2</sup>, I.E. Колесніков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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 фторгидроксилapatити (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 at. %) 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 at. %). 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. Kalinichenko<sup>1</sup>, A.B. Brik<sup>1</sup>, A.M. Nikolaev<sup>2</sup>,  
A.M. Kalinichenko<sup>1</sup>, O.V. Frank-Kamenetskaya<sup>2</sup>, A.V. Dubok<sup>3</sup>,  
N.N. Bagmut<sup>1</sup>, M.A. Kuz'mina<sup>2</sup>, I.E. Kolesnikov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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.