

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: kalinichenko@igmr.gov.ua; abrik@igmof.gov.ua

<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; mak\_5262@mail.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 REE ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ: I. ГИДРОКСИЛАПАТИТЫ

Методами рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронного парамагнитного резонанса, рентгеноспектрального микроанализа и люминесцентной спектроскопии исследованы синтетические гидроксилapatиты (ГАП) с примесями редкоземельных элементов (REE): Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho и Er. Апатиты синтезированы методом осаждения в условиях, близких к условиям ( $T$ , pH) природного биологического синтеза, при исходных соотношениях элементов (Ca, REE): P = 2 : 1; REE : Ca = 0,05. Установлено, что ионы REE<sup>3+</sup> замещают ионы Ca<sup>2+</sup> во всех синтезированных апатитах при соотношении REE/(Ca + REE) = 5–8 ат. %. Более высокая степень замещения ионами Pr, Dy, Er и Ho. Nd занимает позиции Ca1, остальные REE — преимущественно Ca2. Все образцы содержат молекулы воды H<sub>2</sub>O<sub>str</sub> (меньше 1 мас. %), фиксированные в структуре вблизи REE. Предполагается, что соотношение интенсивностей двух компонент в спектрах MAS ЯМР <sup>31</sup>P Ce-, Pr-, Eu- и Gd-ГАП отражает распределение REE в позициях Ca2 и Ca1 ( $\phi_{Ln} = Ln2/Ln1$ ). Степень замещения REE в позициях Ca2 снижается с ростом атомного номера:  $\phi_{Ln} \approx 30$  (Ce), 20 (Pr), 10 (Eu) и 6 (Gd). Присутствие молекул H<sub>2</sub>O<sub>str</sub> может использоваться в качестве критерия условий низкой температуры и высокой активности воды при образовании природных апатитов. Показано, что экспериментальные результаты, полученные разными методами, существенно дополняют друг друга и позволяют более точно определять кристаллохимические особенности REE-apatитов.

**Ключевые слова:** апатит, REE-замещения, изоморфизм, ядерный магнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

**Введение.** Для апатитов Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>X<sub>2</sub> (X = F, OH, Cl) характерен широкий спектр изоморфных замещений в структуре, в частности редкоземельными элементами (REE) в позициях Ca

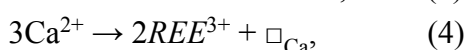
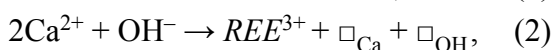
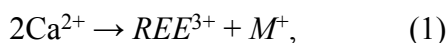
[6, 7, 9–16, 18, 19, 22, 25 и др.]. В природе распространены фторгидроксилapatиты (ФГАП) — апатиты с замещениями F<sup>-</sup> → OH<sup>-</sup> в каналах [3, 16]. В ограниченном количестве REE присутствуют в биогенных апатитах, представляющих собой нестехиометрический гидроксилapatит Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (ГАП) с изоморфными замещениями и примесями минеральных фаз [2, 6, 9–15]. Содержание отдельных наи-

© 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, 2015

более распространенных *REE* (Y, La, Ce, Pr, Nd) в апатитах фосфоритов и фоссилий не превышает 0,6 ат. %, суммарное содержание — 1,9 ат. % [6]. В биоапатите зубной и костной тканей лантаноиды присутствуют на уровне нескольких ppm.

Синтетические ГАП, допированные *REE*, находят широкое применение [9, 12, 14, 15, 18, 19, 22, 25]. Люминесцентные свойства таких апатитов используются для получения материалов разного назначения, в частности для лазеров и исследования состояния имплантатов в живом организме [15, 19, 25]. Внедрение *REE*, не ухудшая биосовместимости, придает антибактериальные свойства, повышает рентгеноконтрастность и диагностические характеристики синтетических ГАП [9, 15, 18, 19, 25].

При замещении  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{REE}^{3+}$  в апатитах возникает дисбаланс зарядов, который может компенсироваться по ряду схем, в том числе [6, 14, 19, 22]:



где  $\text{M}^+$  — одновалентный катион,  $\square$  — вакансия.

В природных ФГАП *REE* занимают преимущественно позиции Ca2 при повышении вероятности замещения Ca1 с ростом атомного номера [16]. Особенности распределения *REE* в позициях Ca1 и Ca2 ( $\varphi_{\text{Ln}} = \text{Ln}2/\text{Ln}1$ ) в синтетических ГАП в значительной степени определяются составом, условиями образования и последующими изменениями структуры апатита. Атомы La в ГАП занимают позиции Ca2:  $\varphi_{\text{La}} = 10-20$  [12, 19]. Распределение Nd в ГАП в зависимости от условий синтеза изменяется от приблизительно статистического ( $\varphi_{\text{Nd}} = 2$ ) [12] до Nd2 [14]. В отличие от Nd, условия синтеза незначительно влияют на распределение Dy в ГАП:  $\varphi_{\text{Dy}} = 3-4$  [12, 14]. Распределение Eu зависит от размеров частиц ГАП, синтезированных соосаждением: в позициях Ca1 ( $\varphi_{\text{Eu}} \sim 0,8$ ) — в наночастицах размером до 100 нм, в позициях Ca2 ( $\varphi_{\text{Eu}} \sim 3$ ) — в объемной структуре [19].

Закономерности вхождения *REE* в структуру апатитов исследованы недостаточно. Данные о структуре и свойствах *REE*-ГАП, синтезированных при низких значениях температуры, разрознены [9, 12, 15, 18, 19, 25], что не

позволяет провести сопоставление ГАП с примесями *REE* всего ряда.

Для изучения кристаллохимических особенностей апатитов широко используются методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1—4, 17, 20, 22, 23 и др.]. Ионы  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  диамагнитны, остальные *REE*<sup>3+</sup> парамагнитны. Исследование кристаллов с парамагнитными примесями методом ЯМР затруднено, поскольку присутствие таких примесей приводит к снижению времени продольной релаксации и, соответственно, существенному уширению спектра [5]. Вместе с тем при низких концентрациях таких примесей в диамагнитной матрице межмолекулярный обмен приводит к распределению электронной плотности неспаренных электронов во многих молекулах. Принимая во внимание низкую концентрацию примесных *REE* в синтезированных апатитах (табл. 1), можно предположить, что в этих структурах имеет место диамагнитное разбавление парамагнитной плотности и появляется возможность исследовать полученные образцы методом ЯМР, что может существенно дополнять данные о закономерностях замещений *REE* в синтезированных апатитах.

**Цель работы** — изучение влияния типа *REE* на кристаллохимические особенности *REE*-ГАП, синтезированных при низких значениях температуры, используя комплекс взаимодополняющих рентгеноструктурных и спектроскопических методов.

**Объекты экспериментальных исследований.** Были изучены ГАП с примесью *REE* (Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho и Er), синтезированные методом обратного осаждения [13].

**Методика синтеза.** При температуре  $T = 90^\circ\text{C}$  в раствор *A* (смесь растворов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и соли редкоземельного элемента, табл. 1) с pH 5—5,5 постепенно добавляли раствор *B* (смесь раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и концентрированного раствора аммиака) с pH 11, доводя pH смеси до 7—9. Синтез (Ca, *REE*)-гидроксил-апатита (*REE*-ГАП) проводили в растворах с соотношениями элементов (Ca, *REE*): P = 2 : 1, *REE* : Ca = 0,05 и 0,1 в исходном растворе, что соответствует максимальному содержанию *REE* в биоапатитах.

После осаждения апатита раствор отстаивали при комнатной температуре в течение суток. Осадок (около 1,5 г) промывали: отделяли декантацией, заливали дистиллированной во-

дой, перемешивали и отстаивали около 6 ч. Отмыв осадка повторяли пять раз, после чего осадок высушивали в сушильном шкафу при 110 °С в течение 4 ч.

**Методы исследования.** Синтезированные осадки были исследованы комплексом спектроскопических и рентгеноструктурных методов.

*Рентгеновскую дифрактометрию* (фазовый анализ (РФА) и определение параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) синтезированных апатитов) проводили на дифрактометре *Rigaku UltimaIV* ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение). Для идентификации фаз использовали Международную базу порошковых дифракционных данных *Powder-DiffractionFile (PDF-2, 2011)*.

ПЭЯ определяли методом наименьших квадратов по 15–20 рефлексам. В качестве внутреннего эталона применяли германий ( $a = 0,56571$  нм). Обработывали полученные данные с помощью программного комплекса *PD-Win4.0*, программы *UnitCell* и *OriginPro*.

*Микронзондовый рентгеноспектральный анализ (МРА)* с электронным возбуждением спектра проводили на сканирующих электронных микроскопах *Camscan-4* и *ATB-55* (напряжение 20 и 25 кВ, размер зонда 2 мкм). Для измерений использовали монофазные образцы. По-

рошковые препараты готовили на клейкой подложке. Для определения среднего состава использовали площадные спектры ( $60 \times 60$  мкм).

Степень замещения  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{REE}^{3+}$  определяли по соотношению атомных количеств  $\text{REE}/(\text{Ca} + \text{REE})$ , учитывая однородный состав полученных осадков ГАП.

Спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре *Fluorolog-3 (HORIBA Jobin Yvon)* при комнатной температуре, источник возбуждения — ксеноновая лампа (450 Вт). Типичная спектральная ширина щелей при измерении — 2,50 нм. Пробы готовили прессованием 5 мг образца в 300 мг КВг.

Исследования методом *инфракрасной спектроскопии (ИКС)* проводили при комнатной температуре в диапазоне 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  на спектрометре *Bruker (IFS 66v/S; Globar (MIR), DTGS-Detector)*. Пробы готовили по стандартной методике прессованием 1 мг образца в 200 мг КВг [13].

Разложение фрагментов спектров на компоненты выполняли с помощью программы *OriginPro*.

Содержание связанной воды оценивали по интегральной интенсивности сигнала на  $\approx 1630$   $\text{cm}^{-1}$  [9, 15, 17] относительно La-ГАП, поскольку многокомпонентные сигналы в ди-

**Таблица 1.** Форма введения иона  $\text{REE}^{3+}$  в раствор, содержание  $\text{REE}$ , параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) синтезированных (Ca, REE)-ГАП и стехиометрического ГАП, оценка распределения  $\varphi_{\text{Ln}} = \text{Ln2/Ln1}^1$

**Table 1.** The  $\text{REE}^{3+}$  ion form to incorporate in solution,  $\text{REE}$  content, lattice parameters of synthesized (Ca, REE)-HA and stoichiometric HA and the estimation of distribution  $\varphi_{\text{Ln}} = \text{Ln2/Ln1}^1$

Элемент	Реактив	Образец	$\text{REE}$	$\frac{\text{REE}^2}{\text{Ca} + \text{REE}}$	$\frac{\text{Ca} + \text{REE}^2}{\text{P} + \text{C}}$	ПЭЯ		$\varphi_{\text{Ln}}^1$
			мас. %	ат. %		$a$	$c$	
						нм		
Y	$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$	C-54	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,9428(2)	0,6873(2)	Ca2/Ca1
La	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	C-58	8,1	6,3	1,59	0,9424(1)	0,6878(1)	Ca2
Ce	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	C-51	7,3	5,8	1,63	0,9427(1)	0,6883(1)	Ca2/Ca1
Pr	$\text{PrCl}_3$	C-53	8,8	6,8	1,60	0,9427(1)	0,6882(2)	Ca2
Nd	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	C-50	8,2	6,2	1,59	0,9425(3)	0,6886(2)	Ca1
Eu	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	C-57	7,4	5,2	1,60	0,9430(2)	0,6882(2)	Ca2/Ca1
Gd	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	C-59	9,2	6,4	1,58	0,9427(1)	0,6881(1)	Ca2
Dy	$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$	C-56	9,9	6,8	1,57	0,9429(1)	0,6880(1)	Ca2
Ho	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$	C-52	11,6	7,7	1,62	0,9423(2)	0,6879(1)	Ca2/Ca1
Er	$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$	C-55	10,2	6,9	1,56	0,9423(2)	0,6872(1)	Ca2
—	—	C-10	—	—	—	0,9426(1)	0,6875(1)	—

Стехиометрический ГАП 09-432 (база данных *PowderDiffractionFile, PDF-2, 2011*):  $a = 0,9418$ ,  $c = 0,6884$  нм.

Примечание: <sup>1</sup> По интенсивности полосы на 540–530  $\text{cm}^{-1}$  в спектре ИКС, <sup>2</sup> атомное количество. Не опр. — не определяли.

Note: <sup>1</sup> By the intensity of 540–530  $\text{cm}^{-1}$  IR band, <sup>2</sup> atomic amounts. Не опр. — not measured.

апазоне 3400—3500 см<sup>-1</sup> в спектрах некоторых образцов на компоненты не разлагались. Приблизительный характер полученных величин обусловлен тем, что соотношения содержания адсорбированной воды (H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>) и воды, фиксированной в структуре (H<sub>2</sub>O<sub>str</sub>), в образцах с парамагнитными ионами REE<sup>3+</sup> неизвестны. Распределение Ln2/Ln1 в образцах оценивали, исходя из интенсивности полосы на 540—530 см<sup>-1</sup> [14].

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P регистрировали на импульсном спектрометре AVANCE-400 (Bruker) в стационарном режиме (без вращения образцов) и в режиме MAS (вращение под магическим углом) — при комнатной температуре. Для некоторых образцов были зарегистрированы спектры ЯМР <sup>1</sup>H в стационарном режиме *in situ* в температурном интервале T = 20—300 °C. Химические сдвиги δ сигналов ЯМР <sup>1</sup>H измеряли в миллионных долях (ppm) относительно тетраметилсилана. При регистрации спектров ЯМР <sup>31</sup>P параметры магнитного поля оставались такими, как и при регистрации спектров ЯМР <sup>1</sup>H. Ширину линии Δν<sub>1/2</sub> определяли на полувысоте. Анализ спектров проводили с помощью программы TOPSPIN.

Интенсивности (I<sub>c</sub>) сигналов ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P образцов определяли относительно интенсивностей сигналов ЯМР <sup>1</sup>H La-ГАП и ЯМР <sup>31</sup>P Ce-ГАП соответственно.

Содержание молекул H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>str</sub>, OH-групп и ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в Y- и La-ГАП вычисляли по количеству протонов, обуславливающих соответствующие компоненты в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H образцов: исходного и прогретого при T = 300 °C. Количество протонов на 1 г образца определяли по соотношению N<sub>H</sub> = N<sub>H</sub><sup>0</sup>(I<sub>s</sub>/I<sub>0</sub>)/m<sub>s</sub>, где N<sub>H</sub><sup>0</sup> — количество протонов на 1 г эталона (природный тальк), I<sub>s</sub> и I<sub>0</sub> — интегральная интенсивность сигнала в образце и эталоне соответственно, m<sub>s</sub> — масса образца. Относительная погрешность определения — 2 %, при разделении на компоненты до 10. Количество H-содержащих групп в Ce-, Pr- и Eu-ГАП оценивали по соотношению интенсивностей соответствующих компонент в спектрах MAS ЯМР <sup>1</sup>H образца и La-ГАП.

Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на радиоспектрометре РЭ-1306 (длина волны λ = 3,2 см) при частоте модуляции магнитного поля 100 кГц. Перед регистрацией спектров ЭПР образцы предвари-

тельно облучали на рентгеновской установке дозой около 500 Гр для образования радиационных парамагнитных центров.

Содержание OH-групп и структурных дефектов в синтезированных REE-ГАП определяли по данным МРА, предполагая, что возможны схемы замещений (1) — (4) при M<sup>+</sup> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Содержание молекул H<sub>2</sub>O<sub>str</sub>, OH-групп и ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в Y- и La-ГАП определяли по данным ЯМР <sup>1</sup>H, а содержание H<sub>2</sub>O<sub>str</sub> и ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в остальных образцах — по соотношению интенсивностей полос в спектрах ИКС образцов на 1630 (w<sub>Ln</sub> = I<sub>Ln</sub>/I<sub>La</sub>) и 1385 см<sup>-1</sup> (j<sub>Ln</sub> = I<sub>Ln</sub>/I<sub>La</sub>), соответственно, к образцам La-ГАП. Предполагали, что соотношение [H<sub>2</sub>O<sub>str</sub>]/[H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>] во всех образцах приблизительно одинаковое, учитывая соответствие данных ИКС (w<sub>Y</sub> = 1,23) и ЯМР <sup>1</sup>H ([H<sub>2</sub>O<sub>str</sub>]<sub>Y</sub>/[H<sub>2</sub>O<sub>str</sub>]<sub>La</sub> = 1,4) для Y- и La-ГАП.

Содержание OH-групп в Ce-, Nd-, Eu- и Ho-ГАП определяли по соотношению интенсивностей полос на 633 см<sup>-1</sup> (h<sub>Ln</sub> = I<sub>Ln24</sub>/I<sub>La</sub>) в спектрах ИКС образца и La-ГАП. Для Pr-, Gd-, Dy- и Er-ГАП: h<sub>Ln</sub> = I<sub>Ln</sub>/I<sub>La</sub> > 2. Поэтому содержание OH-групп в этих апатитах определяли, используя данные МРА (табл. 1) и ИКС (w<sub>Ln</sub>, j<sub>Ln</sub>) и подбирая параметры x<sub>N</sub> (количество замещений по схеме (N) в расчете на элементарную ячейку, N = 1—4) таким образом, чтобы выполнялись условия x<sub>N</sub> ≥ 0 при максимальном количестве OH-групп.

**Результаты экспериментальных исследований.** По данным РФА, все полученные образцы (табл. 1) представляют собой апатит.

При синтезе из растворов с соотношением Ca : REE = 0,1 во всех осадках наряду с REE-апатитами присутствуют фосфаты REE<sup>3+</sup>PO<sub>4</sub>. При соотношении Ca : REE = 0,05 получены монофазные осадки ГАП, на которых проводили все последующие исследования.

Размеры кристаллитов образцов оценивали по формуле Шеррера по ширине наиболее интенсивных рефлексов (002), (211), (112), (300), (202), (310) и (222) [21]. Полученные значения 25—35 нм характерны для апатитов, синтезированных соосаждением [15, 17, 18].

ПЭЯ синтезированных ГАП (табл. 1) заметно отклоняются от ПЭЯ стехиометрического ГАП (СГА): a > a<sub>СГА</sub> — для всех образцов, c < c<sub>СГА</sub>, кроме Nd-ГАП. Наиболее высокие значения параметра a наблюдаются для ГАП с примесью Dy и Eu, параметра c — с примесью Eu, Ce и Nd, наиболее низкие ПЭЯ — для Er-

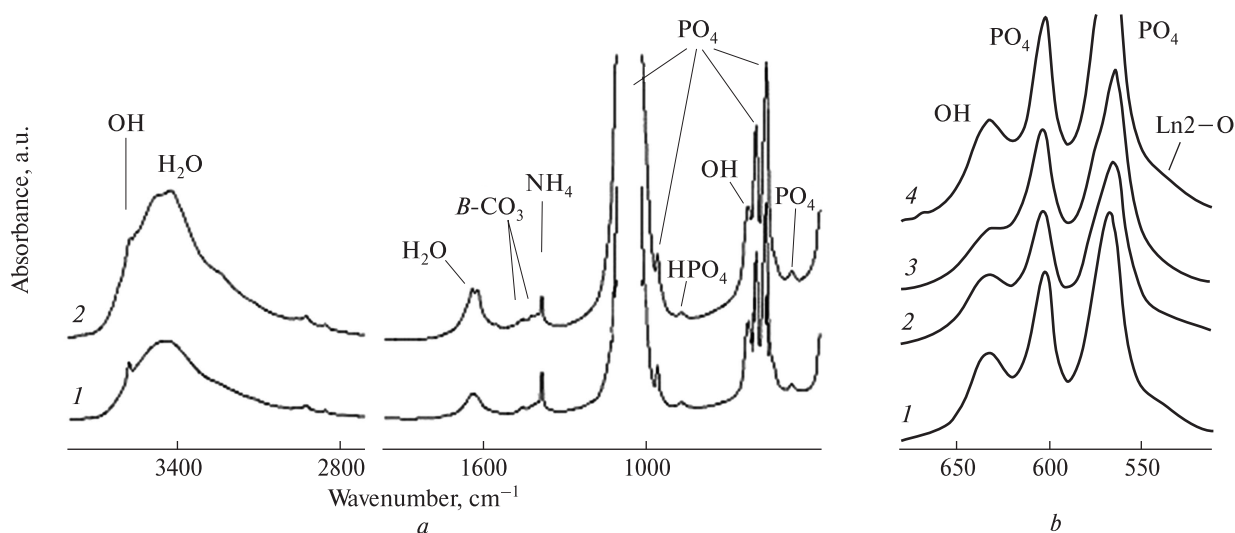


Рис. 1. ИК-спектры REE-ГАП: *a* — общий вид в диапазонах колебаний, характерных для апатита; *b* — диапазон 520—670 см<sup>-1</sup>: La (1), Ho (2), Nd (3), Gd (4)

Fig. 1. The IR REE-HA spectra: *a* — the overview in the ranges of the specific apatite vibrations; *b* — the 520—670 cm<sup>-1</sup> range: La (1), Ho (2), Nd (3), Gd (4)

ГАП. Параметр *c* обр. С-10 приближается к нижней границе значений REE-ГАП.

Исследования МРА показали, что примесные ионы внедрены во все синтезированные образцы при содержании REE в диапазоне от 7,3 до 11,6 мас. % (табл. 1).

Соотношение REE/(Ca + REE), характеризующее степень замещения Ca, в синтезированных ГАП близко к таковому в растворе: 5—8 ат. % (табл. 1). Наиболее низкая степень замещения в Eu-ГАП, наиболее высокая — в Ho-ГАП.

По данным МРА были определены соотношения (Ca + REE)/(P + C), поскольку по данным ИКС (см. далее) в синтезированных образцах присутствует небольшое количество ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в позициях PO<sub>4</sub>-тетраэдров. Внедрение карбонат-ионов происходит при синтезе в присутствии углекислого газа в атмосфере. Соотношение (Ca + REE)/(P + C) в REE-ГАП (табл. 1) ниже, чем в стехиометрическом апатите (1,67), что может указывать на наличие вакансий Ca в образцах.

**Люминесцентная спектроскопия.** На всех спектрах синтезированных REE-ГАП зафиксированы характеристические линии, соответствующие излучению катионов REE<sup>3+</sup>. Линии, соответствующие излучению катионов REE<sup>2+</sup>, отсутствуют.

В ИК-спектрах всех REE-ГАП (рис. 1) проявляются следующие характерные полосы [9—11, 13—15, 17, 20]. Колебания связей PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-ионов наблюдаются на 2100, 1090, 1040, 960,

600—550 и 473 см<sup>-1</sup>. Отсутствие полосы на 587 см<sup>-1</sup> свидетельствует об отсутствии заметного количества терминальных PO<sub>4</sub>-групп на поверхности кристаллитов [17].

Присутствуют линии от ионов OH<sup>-</sup> (633 и 3570 см<sup>-1</sup>) и связанных в структуре молекул H<sub>2</sub>O — на ≈1630 (деформационные колебания Н—О—Н) и 3400 см<sup>-1</sup> (валентные колебания О—Н). Сигнал на ≈1630 см<sup>-1</sup> представляет собой суперпозицию двух компонент — на ≈1635 и ≈1620 см<sup>-1</sup>, разрешенных в спектре Ho-ГАП (рис. 1, *a*, кривая 2). Наиболее низкая интенсивность этого сигнала в спектрах Ce-, Nd- и La-ГАП, наиболее высокая — в спектрах Gd- и Pr-ГАП.

Относительно узкие полосы на 633 см<sup>-1</sup> от OH-групп и составляющие на 602, 578 (слабая) и 565 см<sup>-1</sup> (колебание ν<sub>4</sub> PO<sub>4</sub>) и отсутствие полосы на 612 см<sup>-1</sup> (рис. 1, *b*) от PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-ионов в слабо упорядоченной структуре апатита указывают на хорошую окристаллизованность структуры синтезированных образцов [15, 17].

На 1385 см<sup>-1</sup> проявляется полоса от ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [10].

Слабые полосы на 1455, 1420 и 873 см<sup>-1</sup> обусловлены ионами CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в позициях PO<sub>4</sub>-тетраэдров (замещение В-типа) [11, 13, 20]. Интенсивность полосы на 873 см<sup>-1</sup> приблизительно равна суммарной интенсивности первых двух полос.

Ионы HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в синтезированных образцах не формируются, поскольку полоса на 551 см<sup>-1</sup>

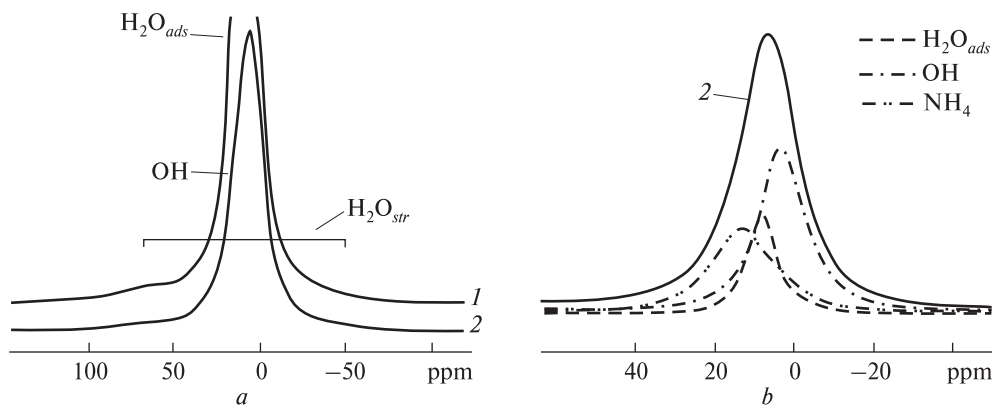


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  La-ГАП при  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ : исходный образец (1) и после нагрева при  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$  (2): *a* — общий вид; *b* — разложение центральной части спектра (2) на компоненты, сплошная линия — спектр

Fig. 2. The  $^1\text{H}$  NMR spectra of La-NA at  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ : original sample (1) and after heating at  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$  (2): *a* — the overview; *b* — the signal (2) central part fittings, the solid line is the signal

от таких ионов в структуре апатита отсутствует (рис. 1, *b*), а полоса на  $873\text{ см}^{-1}$ , хотя и характерна для ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  в приповерхностном гидратированном слое нанокристаллитов апатита [11, 17], в полученных спектрах обусловлена карбонат-ионами *B*-типа.

В спектрах La-, Pr-, Gd-, Dy- и Er-ГАП проявляется полоса в диапазоне  $540\text{—}530\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, *b*, кривые 1 и 4), обусловленная колебаниями связей  $\text{Ln}2\text{—O}$  [14, 24]. В спектре Nd-ГАП такая полоса отсутствует (рис. 1, *b*, кривая 3), в спектрах остальных образцов — выражена слабо (рис. 1, *b*, кривая 2).

Природа слабых полос на  $\approx 2900\text{ см}^{-1}$  не ясна.

**ЯМР  $^1\text{H}$ .** Спектры стационарного ЯМР  $^1\text{H}$  апатитов с примесью Y и La аналогичны. В спектрах исходных образцов наблюдаются широкие дублетные линии с расщеплением  $\Delta\nu \approx 85\text{ ppm}$  и узкая компонента на  $9,8\text{ ppm}$  (рис. 2, *a*, кривая 1). В спектре La-ГАП проявляется третья компонента на  $\delta_{\text{H}} \approx 6\text{ ppm}$  (разложение сигнала на компоненты не приведено).

При прогреве до  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$  интенсивность спектра La-ГАП снижается на 37 % вследствие удаления большей части адсорбированной воды [17]. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  *in situ* La-ГАП дублетная форма линий при  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$  частично сохраняется, в интервале  $T = 150\text{—}300\text{ }^\circ\text{C}$  — исчезает и восстанавливается после охлаждения образцов примерно в два раза меньшей интенсивности. Адсорбированная вода удаляется из апатита при прогреве до  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ , удаление структурной воды начинается при  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$  [17]. После прогрева образцов до  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$  характерная узкая компонента, обу-

словленная молекулами  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  [1], исчезает, в спектрах наблюдаются дублетный сигнал и асимметричная компонента (рис. 2, *a*, кривая 2).

Дублетная структура линий ЯМР  $^1\text{H}$  характерна для молекул воды, фиксированных в структуре, например, для кристаллогидратных молекул воды в структуре гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (расщепление  $\Delta\nu = 115\text{ ppm}$ ) [1]. Снижение дублетного расщепления обусловлено повышением подвижности молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  в исследованных апатитах относительно гипса. При  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$  удаляется часть молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ , менее прочно фиксированных. Исходя из интенсивности дублета, в Y- и La-ГАП содержится 0,62 и 0,42 мас. % молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  соответственно. Количество адсорбированной воды в La-ГАП приблизительно в шесть раз выше, чем структурной.

После отжига при  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$  дублет отсутствует. После выдерживания образца на воздухе в течение длительного времени в спектре появляются узкая линия от молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  и дублет от молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ . Таким образом, при прогреве при  $T = 150\text{—}300\text{ }^\circ\text{C}$  из La-ГАП удаляются все молекулы  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  и  $\sim 50\%$   $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ , при  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$  — остальные молекулы  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ . При выдерживании образца на воздухе молекулы воды адсорбируются на поверхности, затем внедряются в структуру, предположительно вдоль каналов [17].

После прогрева при  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$  в спектре наряду с дублетом от молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  наблюдается асимметричный сигнал (рис. 2, *a*, кривая 2). Эта линия представляет собой суперпозицию

трех компонент (рис. 2, *b*) на химических сдвигах 3,0 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 17,8$  ppm), 18,0 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 17,0$  ppm) и  $\approx 9$  ppm — от воды, адсорбированной при регистрации спектра. Компонента на 3,0 ppm обусловлена ОН-группами в каналах. Большая ширина компоненты указывает на разное окружение протонов при структурных нарушениях, сопутствующих замещениям ионами  $\text{La}^{3+}$ . Исходя из величины химического сдвига и данных ИКС, можно предположить, что компонента на 18,0 ppm обусловлена ионами  $\text{NH}_4^+$ .

Параметры  $\delta$  и  $\Delta\nu_{1/2}$  суммарного сигнала ЯМР  $^1\text{H}$  ГАП с примесью Y и La практически одинаковые, интенсивность сигнала Y-ГАП немного выше (рис. 3).

Спектры (не приведены) ЯМР  $^1\text{H}$  апатитов с парамагнитными ионами  $\text{REE}^{3+}$  практически не разрешаются и существенно отличаются от спектров Y- и La-ГАП. Параметры спектров синтезированных REE-ГАП зависят от магнитного момента  $M$  иона  $\text{REE}^{3+}$  (рис. 3). Увеличение  $M$  приводит к низкочастотному смещению, уширению и снижению, при некоторых колебаниях, интенсивности суммарного сигнала.

Величина магнитного момента определяется электронной конфигурацией иона  $\text{REE}^{3+}$  [8]. Значения  $M$  возрастают при заполнении 4*f*-оболочки более чем наполовину. Наблюдаются отклонения от закономерного роста  $M$  с увеличением атомного номера REE:  $M(\text{Eu}^{3+}) < M(\text{Pr}^{3+}) = M(\text{Nd}^{3+})$ ,  $M(\text{Er}^{3+}) < M(\text{Ho}^{3+}) < M(\text{Dy}^{3+})$ .

Рассмотренные REE можно разделить на два ряда в соответствии с ростом величины  $M$  ( $\text{REE}^{3+}$ ): Y, La, Ce, Eu, Pr, Nd ( $M < 3,5 \mu_B$ ) и Gd, Er, Ho, Dy ( $M = 8-10,6 \mu_B$ ). Параметры спектров ГАП с примесью REE из каждого ряда закономерно изменяются при повышении  $M$  ( $\text{REE}^{3+}$ ), но эти закономерности различаются для разных рядов. Величины  $\delta$  и  $\Delta\nu_{1/2}$  приблизительно пропорциональны  $M$  ( $\text{REE}^{3+}$ ) при разных коэффициентах для этих рядов.

Для ГАП с примесью Y, La, Ce, Eu, Pr, Nd наблюдается монотонное смещение и уширение линий при снижении, с незначительными колебаниями, суммарной интенсивности спектров (рис. 3). Рост  $M$  ( $\text{REE}^{3+}$ ) приводит к существенным изменениям всех параметров спектров ГАП с примесью Gd, Er, Ho, Dy.

Особенно заметно падают суммарные интенсивности. Сопоставление данных для Pr и Gd показывает, что увеличение  $M$  ( $\text{REE}^{3+}$ )

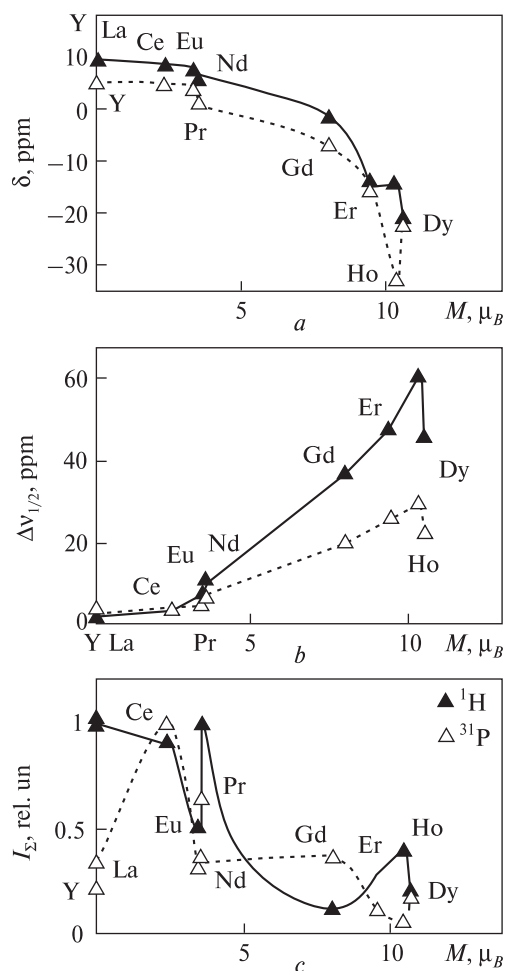


Рис. 3. Параметры суммарного сигнала в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  синтезированных REE-ГАП в зависимости от магнитного момента  $M$  иона  $\text{REE}^{3+}$ : *a* — химический сдвиг, *b* — ширина, *c* — интенсивность:  $I_{\Sigma}$  (ЯМР  $^1\text{H}$ ) =  $I/I_{\text{La-ГАП}}$ ,  $I_{\Sigma}$  (ЯМР  $^{31}\text{P}$ ) =  $I/I_{\text{Ce-ГАП}}$   
 Fig. 3. The signal parameters in  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of synthesized REE-HA as function of the magnetic moment  $M$  of the  $\text{REE}^{3+}$  ion: *a* — chemical shift, *b* — width, *c* — intensity:  $I_{\Sigma}$  ( $^1\text{H}$  NMR) =  $I/I_{\text{La-HA}}$ ,  $I_{\Sigma}$  ( $^{31}\text{P}$  NMR) =  $I/I_{\text{Ce-HA}}$

приблизительно в два раза приводит к падению интенсивности в восемь раз (рис. 3, *c*). Снижение суммарной интенсивности спектров может быть обусловлено эффектом "выключения" из резонанса ядер парамагнитными примесями [5].

Для уточнения влияния парамагнитных ионов  $\text{REE}^{3+}$  на Н-содержащие группы были зарегистрированы спектры MAS ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 4) некоторых образцов, предварительно прогретых при  $T = 250$  °C для удаления адсорбированной воды. При такой температуре из структуры уходит и небольшая часть молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  [17].

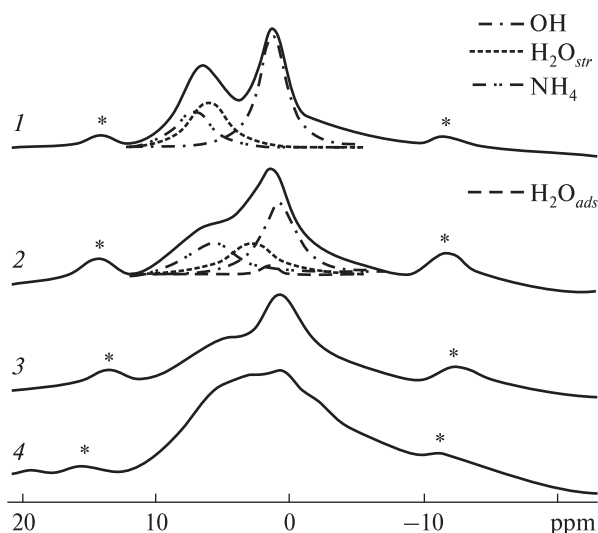


Рис. 4. Спектры  $^1\text{H}$  MAS ЯМР REE-ГАП: La (1), Eu (2), Pr (3), Gd (4). Приведено разложение на компоненты сигналов (1) и (2). \*Вращательные сателлиты  
 Fig. 4.  $^1\text{H}$  MAS NMR REE-NA: La (1), Eu (2), Pr (3), Gd (4). The curve fittings of (1) and (2) signals are shown. The spinning sidebands are marked by asterisks

Все спектры представлены несколькими компонентами, которые проявляются в спектрах La-, Ce-, Pr- и Eu-ГАП (табл. 2; рис. 4, кривые 1 и 2) на  $\delta_{\text{H}}(1)$  — от OH-групп,  $\delta_{\text{H}}(2)$  — от молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  и  $\approx 9$  ppm [2, 17, 20]. Низкая интенсивность компоненты на  $\delta_{\text{H}}(1)$  в разложении спектра Gd-ГАП (табл. 2) объясняется плохой разрешенностью сигнала вследствие

увеличения  $M(\text{Gd}^{3+})$  и содержания Gd относительно Eu (табл. 1). Кроме того, в ряде спектров наблюдается слабый сигнал от молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ , адсорбированных при регистрации спектра (рис. 4, кривая 2).

Принимая во внимание заметную интенсивность компоненты на  $\approx 9$  ppm и данные ИКС о присутствии заметного количества ионов  $\text{NH}_4^+$  в синтезированных образцах, можно сделать вывод, что эта компонента обусловлена ионами  $\text{NH}_4^+$ . Образование связей между молекулами  $\text{NH}_3$  и ионами структуры цеолитов может приводить к заметному смещению сигнала ЯМР  $^1\text{H}$  в высокочастотную область [17].

Высокочастотное смещение сигнала диамагнитного La-ГАП от OH-групп относительно Ca-ГАП (табл. 2) можно объяснить наличием примеси La [2, 17, 20].

Повышение  $M(\text{REE}^{3+})$  в ряду La, Ce, Eu, Pr, Gd приводит к низкочастотному смещению и уширению компоненты на  $\delta_{\text{H}}(2)$  в ГАП с примесью этих REE (табл. 2). Частично эти закономерности наблюдаются и для компоненты на  $\delta_{\text{H}}(1)$ : уширение — в ряду La, Ce, Eu, Pr, низкочастотное смещение — в ряду La, Ce, Pr. В спектре Eu-ГАП эта компонента смещается в высокочастотную область — на химический сдвиг таковой в спектре La-ГАП.

ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Стационарные спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  (не приведены) всех образцов представлены одиночными линиями. Зависимости парамет-

Таблица 2. Параметры спектров MAS ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  некоторых REE-ГАП и Ca-ГАП <sup>1</sup>

Table 2. Parameters of  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of some REE-NA and Ca-NA <sup>1</sup>

ГАП	M, $\mu\text{B}$	$^1\text{H}$ MAS ЯМР <sup>2</sup>								$^{31}\text{P}$ MAS ЯМР <sup>3</sup>						
		OH				$\text{H}_2\text{O}$				P1		P2		$I_{\Sigma}$	$I_0/I_s$	$I_1/I_2$
		$\delta_{\text{H}}(1)$	$\Delta\nu_1$	I(1)	[OH]	$\delta_{\text{H}}(2)$	$\Delta\nu_2$	$[\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}]$	$[\text{NH}_4^+]$	$\delta_{\text{P}}(1)$	$\Delta\nu_1$	$\delta_{\text{P}}(2)$	$\Delta\nu_2$			
		ppm		a. u.		ppm		apfu		ppm		ppm		a. u.		
La	0	1,34	2,1	0,86	1,8	6,4	3,7	0,25	0,23	2,30	2,30	—	—	0,60	56	1 : 0
Ce	2,4	0,88	3,1	1,00	2,0	5,7	4,4	0,16	0,43	2,25	2,80	5,30	1,9	1,00	21	30 : 1
Eu	3,4	1,34	3,5	0,73	1,2	5,2	5,5	0,21	0,22	2,67	3,23	-0,13	4,0	0,87	8,5	10 : 1
Pr	3,5	0,59	4,4	0,56	1,2	4,4	6,2	0,08	0,11	1,96	3,90	6,14	3,2	0,61	9	20 : 1
Gd	8	0,65	~2	0,03	—	4,0	7,8	—	—	2,39	2,81	5,34	7,4	0,15	1,8	6 : 1
Ca	—	0,67	2,47	0,9	1,9	—	—	—	—	2,70	2,93	—	—	0,64	30	1 : 0

Примечание. <sup>1</sup> нанокристаллический Ca-ГАП, синтезированный соосаждением по методике [13]; <sup>2</sup> параметры приведены без разложения центральной компоненты; <sup>3</sup>  $I_{\Sigma}$  — суммарная интенсивность центральной компоненты;  $I_0/I_s$  — отношение интенсивностей центральной компоненты и сателлита (без разложения сигнала).

Note. <sup>1</sup> nanodimension Ca-NA synthesized by the precipitation method [13]; <sup>2</sup> parameters are given without the central component decomposition; <sup>3</sup>  $I_{\Sigma}$  is the total intensity of the central component;  $I_0/I_s$  — the relation of intensities of the central component and spinning sidebands (without the spectra decomposition).



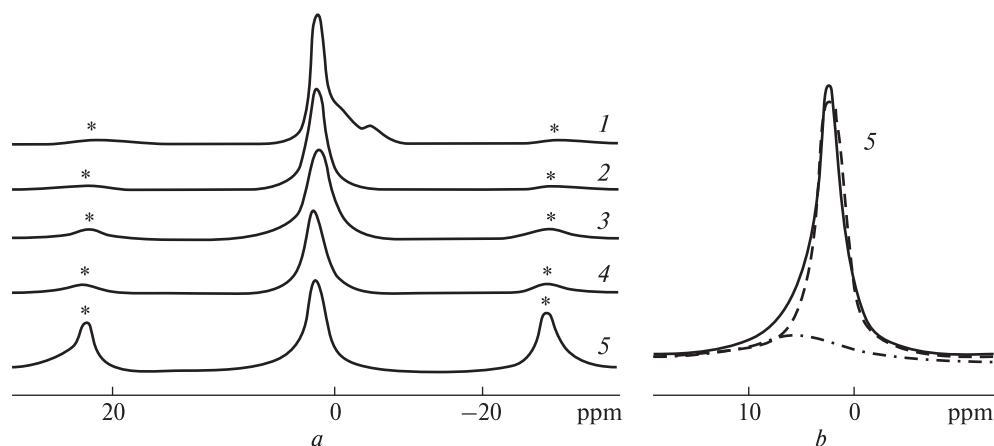


Рис. 5.  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР ГАП: *a* — La (1), Ce (2), Pr (3), Eu (4), Gd (5); *b* — разложение сигнала (5) на компоненты. \*Вращательные спутники

Fig. 5.  $^{31}\text{P}$  MAS NMR HA: *a* — La (1), Ce (2), Pr (3), Eu (4), Gd (5); *b* — the curve fitting of the signal (5). The spinning sidebands are marked by asterisks

ров спектра ЯМР  $^{31}\text{P}$  от  $M(\text{REE}^{3+})$  различаются для REE из рядов Y, La, Ce, Eu, Pr, Nd и Gd, Er, Ho, Dy и в целом аналогичны таковым для параметров спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 3). Наблюдается снижение интенсивности сигнала с ростом  $M(\text{REE}^{3+})$ , однако интенсивности сигналов диамагнитных La- и Y-ГАП ниже, чем для некоторых ГАП с парамагнитными ионами  $\text{REE}^{3+}$ . Это обусловлено разным временем ядерной спин-решеточной релаксации в таких структурах.

В спектрах MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  Y- и La-ГАП (рис. 5, *a*, кривая 1) наблюдаются компонента на  $\delta_{\text{p}}$  (1), обусловленная ядрами  $^{31}\text{P}$  в структуре ГАП, и двойная компонента. Сигнал на  $\delta_{\text{p}}$  (1) смещен в низкочастотную область при снижении ширины относительно Ca-ГАП (табл. 2). По данным РФА, в синтезированных образцах отсутствуют примесные фазы, поэтому можно предположить, что двойная компонента в спектрах диамагнитных Y- и La-ГАП обусловлена ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  в окружении, отличающемся от структуры апатита — возле структурных дефектов и в приповерхностном слое нанокристаллитов [11].

Спектры MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  Ce-, Pr-, Eu- и Gd-ГАП представляют собой суперпозицию двух компонент (табл. 2; рис. 5, кривые 2–5). При росте атомного номера REE относительный вклад центрального сигнала в суммарную интенсивность спектра снижается при повышении интенсивности вращательных спутников. Двойная компонента в спектрах образцов с парамагнитными ионами  $\text{REE}^{3+}$  отсутствует.

Повышение  $M(\text{REE}^{3+})$  в ряду La, Ce, Eu, Pr приводит к уширению компоненты на  $\delta_{\text{p}}$  (1).

Остальные параметры  $\delta$  и  $\Delta\nu_{1/2}$  компонент меняются без видимой корреляции с величиной  $M(\text{REE}^{3+})$ .

**Данные ЭПР.** В спектрах ЭПР всех исходных образцов, облученных рентгеновскими лучами, отсутствовали сигналы, характерные для природных и синтетических апатитов [2–4]. Для всех образцов наблюдались одинаковые мультиплетные сигналы, обусловленные незначительными примесями. Сигналы от парамагнитных ионов, за исключением спектра Gd-ГАП, отсутствовали. В спектре Gd-ГАП присутствуют интенсивные, плохо разрешенные линии в районе  $g \approx 2,0$ . Эти линии могли быть обусловлены ионами  $\text{Gd}^{3+}$ , поскольку подобные линии наблюдаются в спектрах ЭПР апатитов при комнатной температуре [22].

Для уточнения этих предположений Gd-ГАП был прогрет при  $T = 700^\circ\text{C}$  и затем облучен рентгеновскими лучами. В спектре ЭПР прогретого Gd-ГАП проявлялся более узкий сигнал (спектр не приведен), возможно, от  $\text{Gd}^{3+}$  [22], но его интерпретация затруднена, поскольку это спектр порошка. Сигналы от парамагнитных центров не выявлены. Отсутствие сигналов от электронно-дырочных центров в спектрах исследованных образцов указывает на отсутствие предцентров или на слабую кристалличность апатитов.

**Обсуждение результатов эксперимента.** По данным РФА, все синтезированные образцы представляют собой апатит. Исследования МРА показали, что степень замещения REE (табл. 1) немного выше, чем соотношение  $\text{REE} : \text{Ca} = 0,05$  в растворе. Наиболее низкая степень

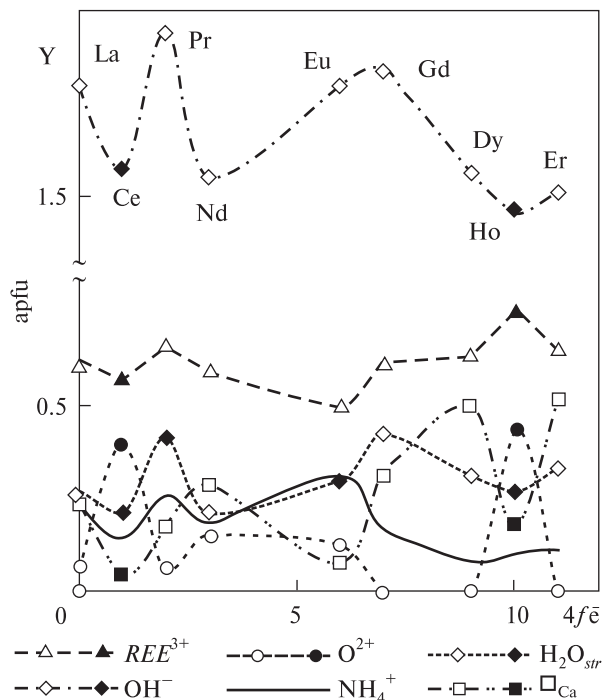


Рис. 6. Содержание ионов  $\text{OH}^-$  и структурных дефектов в  $\text{REE}$ -ГАП в зависимости от количества  $4f$ -электронов в ионе  $\text{REE}^{3+}$ . Схемы замещений: (1) или (2) — незатемненные, (3) — затемненные символы  
 Fig. 6. The content of  $\text{OH}^-$  ions and structural defects in  $\text{REE}$ -HA vs. the  $4f$ -electron number in the  $\text{REE}^{3+}$  ion. The substitution schemes: (1) or (2) — open symbols and (3) — solid ones

замещения  $\text{Eu}$  (5,2 ат. %), высокая —  $\text{Ho}$  (7,7 ат. %). Соотношение  $(\text{Ca} + \text{REE})/(\text{P} + \text{C}) < 1,67$  (СГА), что обусловлено замещением ионами  $\text{NH}_4^+$  в позициях  $\text{Ca}$  и может указывать на наличие  $\square_{\text{Ca}}$ .

Сопоставление результатов исследований ИКС и ЯМР позволило установить ряд особенностей структуры полученных образцов.

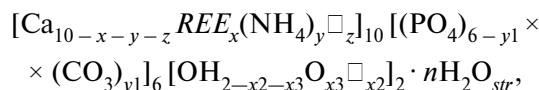
По данным ИКС, во всех синтезированных  $\text{REE}$ -ГАП присутствуют молекулы воды,  $\text{OH}$ -группы, ионы  $\text{NH}_4^+$  и небольшое количество ионов  $\text{CO}_3^{2-}$   $B$ -типа.  $\text{Nd}$  замещает в позициях  $\text{Ca}1$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Ho}$  — преимущественно в  $\text{Ca}2$ , остальные  $\text{REE}$  — в позициях  $\text{Ca}2$  (табл. 1). Высокая упорядоченность структуры апатита позволяет предположить равномерное распределение структурных дефектов в объеме образцов.

Двухкомпонентная структура сигнала на  $\approx 1630 \text{ см}^{-1}$  в спектрах ИКС показывает, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  в образцах фиксированы в различном окружении. Сигнал на  $\approx 1635 \text{ см}^{-1}$  обусловлен молекулами  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ , образующими водородные связи ( $\text{H}$ -связи) — в каналах и в гидратированном приповерхностном

слое [9—11], на  $\approx 1615 \text{ см}^{-1}$  — молекулами  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  в существенно другом структурном окружении, возможно, в вакансиях  $\text{Ca}$  [10].

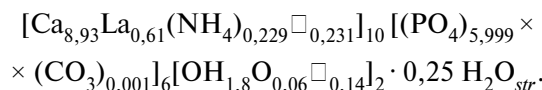
Соотношения  $[\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}]_{\text{Y}}/[\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}]_{\text{La}} = 1,4$  и  $[\text{NH}_4^+]_{\text{Y}}/[\text{NH}_4^+]_{\text{La}} = 0,78$  по данным ЯМР  $^1\text{H}$  коррелируют с данными ИКС по соотношению интенсивностей сигналов на  $\approx 1630 \text{ см}^{-1}$  ( $w_{\text{Y}} = 1,23$ ) и  $1385 \text{ см}^{-1}$  ( $j_{\text{Y}} = 0,77$ ) для  $\text{Y}$ - и  $\text{La}$ -ГАП. Это подтверждает соответствие данных, полученных методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ИКС для ГАП с диамагнитными ионами  $\text{REE}^{3+}$ , и указывает на приблизительно одинаковое соотношение  $[\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}]/[\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}]$  в этих образцах.

Исходя из полученных данных МРА, ИКС и  $^1\text{H}$  ЯМР, было определено содержание  $\text{OH}$ -групп и структурных дефектов в образцах (рис. 6). Кристаллохимическую формулу синтезированных  $\text{REE}$ -ГАП можно приблизительно представить в виде:



где  $x = x_1 + x_2 + x_3 + 2x_4 = 0,5-0,75$ ,  $y = x_1 + y_1 \approx x_1 = 0,08-0,3$ ,  $z = x_2 + x_4 = 0,03-0,52$ ,  $x_2 = 0-0,49$ ,  $x_3 = 0-0,44$ ,  $x_4 = 0-0,17$ ,  $n = 0,21-0,42$  apfu, содержание ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $y_1 \approx 0,001$  apfu) оценочное. Для  $\text{Y}$ -,  $\text{Ce}$ -,  $\text{Nd}$ - и  $\text{Eu}$ -ГАП:  $[\square_{\text{OH}}] = x_2 = z = [\square_{\text{Ca}}]$ ,  $x_4 = 0$ .

Например, приблизительная кристаллохимическая формула  $\text{La}$ -ГАП имеет вид:



Таким образом,  $\text{REE}$ -замещения в синтезированных ГАП сопровождаются появлением структурных дефектов, характерных для низкотемпературного синтеза апатитов в водном растворе ( $\square_{\text{Ca}}$ ,  $\square_{\text{OH}}$ , молекулы  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ , ионы  $(\text{CO}_3^{2-})_B$ ) [13].

В полученных  $\text{REE}$ -ГАП реализуются преимущественно следующие схемы  $\text{REE}$ -замещений: (1)  $\text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ , (2)  $\text{Y}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Er}$ , (3)  $\text{Ce}$ ,  $\text{Ho}$ . В  $\text{La}$ -,  $\text{Pr}$ - и  $\text{Ho}$ -ГАП наблюдается изоморфизм по схемам (1)—(4), в  $\text{Y}$ -ГАП — по схемам (1) и (2), в  $\text{Ce}$ -,  $\text{Nd}$ - и  $\text{Eu}$ -ГАП — по схемам (1)—(3), в остальных образцах — по схемам (1), (3) и (4).

Содержание ионов  $\text{OH}^-$  снижается с ростом атомного номера  $\text{REE}$  (рис. 6).  $\text{Ce}$ - и  $\text{Ho}$ -ГАП отличаются высоким содержанием ионов  $\text{O}^{2-}$ . Содержание молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  низкое в  $\text{Ce}$ -,  $\text{Nd}$ - и  $\text{La}$ -ГАП, в остальных образцах повышается,

увеличиваясь вдвое в Pr- и Gd-ГАП. Содержание ионов  $\text{NH}_4^+$  снижается при замещении тяжелыми REE.

Для Pr-, Gd-, Dy- и Er-ГАП характерно высокое содержание молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$ , низкое — ионов  $\text{O}^{2-}$  (Pr-ГАП) или отсутствие таких ионов (Gd-, Dy- и Er-ГАП), количество OH-групп, по данным ИКС, завышено (2,03—2,5 арфу). Можно предположить, что закономерности замещений в этих апатитах подобны и заметно отличаются (особенно распределение OH-групп и молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  в структуре) от остальных образцов.

Локализация молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  в апатитах определяется химическим составом и структурой последних. В ГАП молекулы  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  занимают вакансии  $\square_{\text{OH}}$  [13, 20], могут быть фиксированы на дефектах структуры [11]. Предполагая, что локализация молекул воды в  $\square_{\text{OH}}$  в REE-ГАП более вероятна, можно сделать следующие выводы (рис. 6): молекулы  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  в Ce-, Pr- и Eu-ГАП с низким содержанием вакансий фиксированы главным образом на дефектах структуры, в Nd-, Dy- и Er-ГАП занимают  $\square_{\text{OH}}$ , в остальных образцах —  $\square_{\text{OH}}$  и  $\square_{\text{Ca}}$ .

Ионы  $\text{REE}^{3+}$  различаются конфигурациями 4f-электронных оболочек и, соответственно, характерными параметрами (размером, энергией гидратации и взаимодействия с ионами структуры апатита). Это приводит к различиям в содержании и распределении в структуре ионов  $\text{REE}^{3+}$  и сопутствующих дефектов при синтезе апатита в водном растворе. Эти факторы не позволяют однозначно определить направление изменения ПЭЯ при замещении REE в апатите, но можно отметить следующие тенденции.

ПЭЯ синтезированных ГАП (табл. 1) нельзя объяснить различиями в содержании структурных дефектов (рис. 6). Почти одинаковые ПЭЯ характерны для заметно различающихся структур La- и Ho-ГАП. Можно предположить, что существенное значение имеет распределение REE и  $\square_{\text{Ca}}$  в Ca1 и Ca2, поскольку радиусы ионов  $\text{REE}^{3+}$  при координационном числе (к.ч.) VII (позиции Ca2) и IX (позиции Ca1) различаются [23], а молекулы  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  могут занимать  $\square_{\text{Ca}}$ .

Параметр  $a$  синтезированных REE-ГАП незначительно отклоняется от такового Ca-ГАП: от  $2,9 \cdot 10^{-4}$  (Ho, Er) до  $4 \cdot 10^{-4}$  нм (Eu) и заметно выше, чем  $a_{\text{Ca}}$  (табл. 1). Диапазон отклонений параметра  $c$  REE-ГАП от такового Ca-ГАП

в несколько раз больше: от  $3 \cdot 10^{-4}$  (Er) до  $1,1 \cdot 10^{-3}$  нм (Nd). Практически совпадают параметры  $a$  Ca-ГАП и ГАП с примесью Ce, Pr, Nd, ионные радиусы которых приблизительно равны таковым иона  $\text{Ca}^{2+}$  при к.ч. VII и IX [23]. Сопоставление данных ИКС и параметра  $c$  апатитов с ионами  $\text{REE}^{3+}$ , имеющими одинаковые радиусы [23], показывает, что повышение степени замещения в позициях Ca1 приводит к увеличению параметра  $c$ :  $c(\text{Pr}) < c(\text{Ce}) < c(\text{Nd})$ ,  $c(\text{Gd}) < c(\text{Eu})$ ,  $c(\text{Er}) < c(\text{Ho})$ .

Таким образом, условия синтеза при низких значениях температуры в водном растворе существенно влияют на структуру и ПЭЯ REE-ГАП. Параметр  $a$  синтезированных ГАП определяется условиями синтеза:  $a > a_{\text{Ca}}$  и приблизительно совпадает при замещении  $\text{REE}^{3+}$  с одинаковыми ионными радиусами и разным распределением в Ca1 и Ca2. На параметр  $c$  REE-ГАП, кроме того, влияет распределение REE в позициях Ca1 и Ca2. Различия в содержании и распределении молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  и вакансий в образцах (рис. 6) позволяют предположить, что внедрение молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  в структуру существенно повлияло на ПЭЯ.

Полученные результаты соответствуют литературным данным: ПЭЯ Ce-ГАП, синтезированных соосаждением (табл. 1 и [18]), приблизительно совпадают. В отличие от этого, ПЭЯ синтезированного Eu-ГАП (табл. 1) заметно выше, чем при синтезе термическим разложением [19]. Внедрение молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  в структуру ГАП приводит к увеличению параметра  $a$  и некоторому снижению параметра  $c$  [10].

Исследование методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  La-, Ce-, Pr-, Eu- и Gd-ГАП позволило уточнить влияние ионов  $\text{REE}^{3+}$  на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{P}^{5+}$  и особенности структуры образцов.

Влияние парамагнитных ионов  $\text{REE}^{3+}$  на протоны молекул  $\text{H}_2\text{O}_{str}$ , OH-группы и ионы  $\text{P}^{5+}$  в La-, Ce-, Eu-, Pr- и Nd-ГАП примерно одинаковое и очень слабое. Химический сдвиг и ширина линий ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  изменяются закономерно на 1—3 ppm с ростом магнитного момента иона  $\text{REE}^{3+}$ , хотя в парамагнитных кристаллах такие изменения могут превышать 100 ppm [5]. Это позволяет сделать вывод, что спектры обусловлены дальним влиянием парамагнитных ионов и указывает на химическую гомогенность полученных образцов — равномерное распределение дефектов в объеме структуры.

Закономерное смещение и уширение компоненты ЯМР  $^1\text{H}$  на  $\delta_{\text{H}}$  (2) с ростом  $M(\text{REE}^{3+})$  (табл. 2) показывает, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  занимают вакансии вблизи  $\text{REE}$ .

Содержание ОН-групп, молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  и ионов  $\text{NH}_4^+$  в образцах с парамагнитными ионами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , по данным ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 2) и ИКС (рис. 6), заметно различаются, что можно объяснить влиянием на параметры ЯМР  $^1\text{H}$  парамагнитной примеси [5].

Две компоненты в спектрах  $\text{MAS}$  ЯМР  $^{31}\text{P}$  Се-, Pr-, Eu- и Gd-ГАП (рис. 6; табл. 2) обусловлены ионами фосфора в двух неэквивалентных типах структурного окружения — P1 (основной сигнал на  $\delta_{\text{P}}$  (1)) и P2 (дополнительный сигнал на  $\delta_{\text{P}}$  (2)). Учитывая отсутствие компоненты  $\delta_{\text{P}}$  (2) в спектрах Y- и La-ГАП и данные ИКС о характере распределения Ca2/Ca1 в образцах (табл. 1), можно предположить, что компонента на  $\delta_{\text{P}}$  (1) обусловлена ядрами  $^{31}\text{P}$  (P1) возле атомов  $\text{REE}2$ . Соответственно, компонента на  $\delta_{\text{P}}$  (2) обусловлена ядрами  $^{31}\text{P}$  возле  $\text{REE}1$  (фрагменты  $\text{REE}1$  (P2)). Тогда снижение соотношения интенсивностей компонент  $I_1/I_2$  при увеличении атомного номера и  $M(\text{REE}^{3+})$  отражает рост степени замещения  $\text{REE}$  в позициях Ca1, что согласуется с литературными данными [12, 14–16, 19].

Снижение ширины компоненты на  $\delta_{\text{P}}$  (1) в спектрах  $\text{MAS}$  ЯМР  $^{31}\text{P}$  La-, Се- и Gd-ГАП относительно Ca-ГАП (табл. 2) указывает на повышение кристалличности структуры апатита при замещении этими  $\text{REE}$ . Такие данные получены и для Се-ГАП, синтезированного при подобных условиях [18].

Спектры  $\text{MAS}$  ЯМР  $^{31}\text{P}$  ГАП с диа- и парамагнитными ионами  $\text{REE}^{3+}$  различаются наличием двойной компоненты (Y-, La-ГАП) и компоненты на  $\delta_{\text{P}}$  (2) (Се-, Pr-, Eu, Gd-ГАП) (рис. 6). Это позволяет предположить существенные различия закономерностей  $\text{REE}$ -замещений в таких структурах, прежде всего распределение молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ .

По данным ЯМР  $^1\text{H}$ , молекулы  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  фиксированы в структуре исследованных апатитов, подобно воде в цеолитах, и занимают вакансии вблизи ионов  $\text{REE}^{3+}$ . Распределение молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  определяется количеством и распределением анионных вакансий в каналах и  $\square_{\text{Ca}}$  и в синтезированных апатитах может заметно различаться. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , фиксированные подобным образом, наблюдались в карбонатапатитах разного происхождения [2,

20]. Присутствие молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  в структуре взаимосвязано с формированием вакансий при гетеровалентном изоморфизме. Внедрение молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  в синтезированные ГАП и их распределение в структуре, по-видимому, обусловлено условиями низкотемпературного синтеза из растворов. Можно предположить, что присутствие таких молекул в апатите может быть использовано в качестве критерия низкой температуры и высокой активности воды при образовании природных апатитов.

**Выводы.** 1. Степень замещения рассмотренных  $\text{REE}$  в наноразмерных ГАП, синтезированных при низкой температуре в водной среде, немного выше, чем соотношение  $\text{REE} : \text{Ca}$  в растворе при синтезе. Более высокая степень замещения Pr, Dy, Er и Ho. По данным ИКС, Nd занимает позиции Ca1, остальные  $\text{REE}$  преимущественно Ca2. Показано, что используя данные ЯМР  $^1\text{H}$  по содержанию ОН-групп, молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  и ионов  $\text{NH}_4^+$  в Y- и La-ГАП, можно оценить содержание таких группировок в остальных  $\text{REE}$ -ГАП по данным ИКС и приблизительно определить кристаллохимические формулы синтезированных образцов.

2. Для полученных  $\text{REE}$ -ГАП характерно присутствие молекул воды  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  (0,21–0,42 арфу), фиксированных, подобно молекулам воды в цеолитах, вблизи ионов  $\text{REE}^{3+}$ . Предположено, что наличие таких молекул может использоваться в качестве критерия условий низкой температуры и высокой активности воды при образовании апатитов.

3. Установлено, что ПЭЯ синтезированных  $\text{REE}$ -ГАП и Ca-ГАП заметно отличаются от ПЭЯ СГА:  $a > a_{\text{СГА}}$  — для всех образцов,  $c < c_{\text{СГА}}$ , кроме Nd-ГАП. ПЭЯ полученных апатитов в значительной степени определяется условиями синтеза и закономерностями  $\text{REE}$ -замещений при таких условиях, прежде всего, входением молекул  $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$  в структуру и распределением  $\text{REE}$  в позициях Ca1 и Ca2.

4. Показано, что две компоненты в спектрах  $\text{MAS}$  ЯМР  $^{31}\text{P}$  ГАП с примесью Се, Pr, Eu и Gd обусловлены ионами фосфора в неэквивалентных структурных позициях — возле ионов  $\text{REE}^{3+}$  в позициях Ca1 и Ca2. Рост соотношения интенсивностей этих компонент в ряду Се, Pr, Eu, Gd отражает увеличение степени замещения  $\text{REE}$  в позициях Ca1 с ростом атомного номера. Данные  $\text{MAS}$  ЯМР  $^{31}\text{P}$  позволяют предположить существенные различия зако-

номерностей REE-замещений в ГАП с диа- и парамагнитными ионами  $REE^{3+}$ , прежде всего, распределение молекул  $H_2O_{str}$ .

Работа выполнена при частичной поддержке ДФФД Украины (проект № Ф53.6/026) 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 по результатам исследования ЭПР и ЯМР // *Минерал. журн.* — 2013. — **35**, № 3. — С. 3—10.
3. *Гилинская Л.Г.* ЭПР центров  $OH^-$  —  $O^-$  —  $HO^-$  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. *Панова Е.Г., Иванова Т.И., Франк-Каменецкая О.В., Булах А.Г., Чуканов Н.В.* Апатит в костном детрите панцирных девонских рыб северо-запада Русской платформы // *Зап. ВМО.* — 2001. — № 4. — С. 97—107.
7. *Пономаренко О.М., Кривдик С.Г., Дубина О.В.* Ендогенні апатит-ільменітові родовища Українського щита (геохімія, петрологія та мінералогія). — Донецьк : Ноулідж, 2012. — 229 с.
8. *Поплавко Ю.М.* Основы физики магнитных явлений в кристаллах. — Киев : НТУУ "КПИ", 2007. — 228 с.
9. *Dubok O., Shynkaruk O., Buzaneva 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. *Fleet M.E., Liu X., Pan Y.* Site preference of rare earth elements in hydroxyapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  // *J. Solid State Chem.* — 2000. — No 2. — P. 391—398.
13. *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.
14. *Get'man E.I., Loboda S.N., Tkachenko T.V., Ignatov A.V., Zabirko T.F.* Substitution of calcium with neodymium and dysprosium in hydroxyapatite structure // *Funct. Materials.* — 2005. — **12**, No 1. — P. 6—10.
15. *Iconaru S.-L., Motelica-Heino M., Predoi D.* Study on Europium-Doped Hydroxyapatite Nanoparticles by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Their Antimicrobial Properties // *J. Spectroscopy.* — 2013. — **1**. — 10 p. — ID 284285.
16. *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.
17. *Kaflak 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.
18. *Kaygili O., Dorozhkin S.V., Keser S.* Synthesis and characterization of Ce-substituted hydroxyapatite by sol-gel method // *Mater. Sci. Eng. C.* — 2014. — **42**, No 9. — P. 78—82.
19. *Long M., Hong F., Li W., Li F., Zhao H., Lv Y., Li H., Hu F., Sun L., Yan C., Wei Z.* Size-dependent microstructure and europium site preference influence fluorescent properties of  $Eu^{3+}$ -doped  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  nanocrystal // *J. Lumin.* — 2008. — **128**. — P. 428—436.
20. *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.
21. *Monshi A., Foroughi M.R., Monshi M.R.* Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD // *World J. Nano Sci. and Eng.* — 2012. — **2**. — P. 154—160.
22. *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.
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. *Zhang S.* Hydroxyapatite coatings for biomedical applications. — Boca Raton : CRC Press LLC, Florida, USA, 2013.

Поступила 06.10.2015

## 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, Russia, Vol. 42 No 3, pp. 446-453.
4. Gilinskaja, L.G. and Scherbakova, M.Ya. (1975), *Apatite physics*, Nauka, Novosibirsk, pp. 7-63.
5. Gunther, H. (1980), *NMR Spectroscopy : An Introduction*, Publ. by John & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 478 p.
6. Panova, E.G., Ivanova, T.I., Frank-Kamenetskaya, O.V., Bulakh, A.G. and Chukanov, N.V. (2001), *Zapiski Vsesoyuznogo mineralogicheskogo obschestva*, St. Petersburg, Russia, No 4, pp. 97-107.
7. Ponomarenko, O.M., Kryvdik, S.G. and Dubyna, O.V. (2012), *Endogenous apatite-ilmenite deposits of the Ukrainian Shield (geochemistry, petrology and mineralogy)*, Noulidzh Press, Donetsk, Ukraine, 229 p.
8. Poplavko, Yu.M. (2007), *The Principles of Physics of Magnetic Phenomena in Crystals*, NTUU "KPI", Kyiv, Ukraine, 228 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. (2015), *Carbonated hydroxyapatite. Materials, Synthesis and Application*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 344 p.
12. Fleet, M.E., Liu, X. and Pan, Y. (2000), *J. Solid State Chem.*, No 2, pp. 391-398.
13. Frank-Kamenetskaya, O., Kol'tsov, A., Kuz'mina, M., Zorina, M. and Poritskay, L. (2011), *J. Mol. Struct.*, Vol. 992, pp. 9-18.
14. Get'man, E.I., Loboda, S.N., Tkachenko, T.V., Ignatov, A.V. and Zabirko, T.F. (2005), *Funct. Materials*, Kharkiv, Ukraine, Vol. 12 No 1, pp. 6-10.
15. Iconaru, S.-L., Motelica-Heino, M. and Predoi, D. (2013), *J. Spectroscopy*, Vol. 1, 10 p., ID 284285.
16. Hughes, J.M., Cameron, M. and Mariano, A.N. (1991), *Amer. Miner.*, Vol. 76, pp. 1165-1173.
17. Kafilak, A. and Kolodziejski, W. (2011), *J. Mol. Struct.*, Vol. 990, pp. 262-270.
18. Kaygili, O., Dorozhkin, S.V. and Keser, S. (2014), *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 42 No 9, pp. 78-82.
19. Long, M., Hong, F., Li, W., Li, F., Zhao, H., Lv, Y., Li, H., Hu, F., Sun, L., Yan, C. and Wei, Z. (2008), *J. Lumin.*, Vol. 128, pp. 428-436.
20. Mason, H.E., Kozlowski, A. and Phillips, B.L. (2008), *Chem. Mater.*, Vol. 20, pp. 294-302.
21. Monshi, A., Foroughi, M.R. and Monshi, M.R. (2012), *World J. Nano Sci. and Eng.*, Vol. 2, pp. 154-160.
22. Pan, Y., Fleet, M.E., Chen, N., Well, J.A. and Nilges, M.J. (2002), *Can. Miner.*, Vol. 40 No 4, pp. 1103-1112.
23. Shannon, R.D. (1976), *Acta Crystallogr. 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. Zhang, S. (2013), *Hydroxyapatite coatings for biomedical applications*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, USA.

Received 06.10.2015

О.А. Калініченко<sup>1</sup>, О.Б. Брик<sup>1</sup>, А.М. Ніколаєв<sup>2</sup>, А.М. Калініченко<sup>1</sup>,  
О.В. Франк-Каменецька<sup>2</sup>, О.В. Дубок<sup>3</sup>, М.М. Багмут<sup>1</sup>, М.А. Кузьміна<sup>2</sup>, І.Є. 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: kalinichenko@igmr.gov.ua; abrik@igmof.gov.ua

<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: І. ГІДРОКСИЛАПАТИТИ

Методами рентгенівської дифракції, інфрачервоної спектроскопії, ядерного магнітного резонансу (ЯМР), електронного парамагнітного резонансу, рентгеноспектрального мікроаналізу і люмінесцентної спектроскопії досліджено синтетичні гідроксилапатити (ГАП) з домішками рідкісноземельних елементів (REE): Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho і Er. Апатити синтезовані методом осадження в умовах, наближених до умов (T, pH) природного біологічного синтезу, за вихідних співвідношень елементів (Ca, REE) : P = 2 : 1; REE : Ca = 0,05. Встановлено, що іони REE<sup>3+</sup> заміщують іони Ca<sup>2+</sup> в усіх синтезованих апатитах за співвідношення REE/(Ca + REE) = 5–8 ат. %. Більш високий ступінь заміщення Pr, Dy, Er і Ho. Nd займає позиції Ca1, решта REE головним чином позиції Ca2. Усі зразки містять молекули води H<sub>2</sub>O<sub>str</sub> (менше 1 мас. %), фіксовані в структурі поблизу REE. Припущено, що співвідношення інтенсивностей двох компонент в спектрах MAS ЯМР <sup>31</sup>P Ce-, Pr-, Eu- і Gd-ГАП відображає

розподіл REE в позиціях Ca2 і Ca1 ( $\varphi_{Ln} = Ln2/Ln1$ ). Ступінь заміщення REE в Ca2 знижується з ростом атомного номера:  $\varphi_{Ln} \approx 30$  (Ce), 20 (Pr), 10 (Eu) і 6 (Gd). Присутність молекул  $H_2O_{str}$  може використовуватися як критерій умов низької температури і високої активності води під час утворення природних апатитів. Показано, що експериментальні результати, отримані різними методами, істотно доповнюють один одного і дозволяють точніше визначати кристалохімічні особливості REE-apatитів.

**Ключові слова:** апатит, REE-заміщення, ізоморфізм, ядерний магнітний резонанс, інфрачервона спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз.

*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>, *O.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: kalinichenko@igmr.gov.ua, abrik@igmof.gov.ua

<sup>2</sup> Federal State Budgetary Educational "Saint Petersburg State University"  
7/9, Universitetskaya Emb., Saint Petersburg, Russia, 199034  
E-mail: ofrank-kam@mail.ru; mak\_5262@mail.ru

<sup>3</sup> I.N. 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: I. HYDROXYLAPATITES

The methods of X-ray analysis, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), electronic paramagnetic resonance, X-ray spectroscopy microprobe analysis and luminescence spectroscopy have been applied to investigate the synthesized hydroxylapatites (HA) doped by rare-earth elements (REE): Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho and Er. Apatites have been synthesized by precipitation under conditions close to those at ( $T$ , pH) of natural biological synthesis and initial ratios of elements (Ca, REE) : P = 2 : 1 and REE : Ca = 0.05. As established, REE<sup>3+</sup> ions substitute Ca<sup>2+</sup> ions in all synthesized apatites with the ratio REE/(Ca + REE) = 5–8 at. %. Higher substitution degrees are observed for Pr, Dy, Er and Ho. Nd has been accommodated in Ca1 sites, other REE, mainly — in Ca2 sites. All synthesized samples contain water molecules  $H_2O_{str}$  (less than 1 wt. %) fixed in structure in the REE neighboring. The intensity ratios of the two components in the <sup>31</sup>P MAS NMR spectra of Ce-, Pr-, Eu- and Gd-HA are assumed to represent the occupancies of the Ca1 and Ca2 sites by REE ( $\varphi_{Ln} = Ln2/Ln1$ ). The REE content in the Ca2 site decreases with the increase of REE atomic number:  $\varphi_{Ln} \approx 30$  (Ce), 20 (Pr), 10 (Eu) and 6 (Gd). It is assumed that the  $H_2O_{str}$  molecule content can be used as a criterion of natural apatites formation at low temperatures and high water activity. It is shown that the experimental results, obtained by different methods, substantially complement each other and allow establishing more exactly the crystallochemical features of REE-apatites.

**Keyword:** apatite, REE, isomorphism, nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis.