

УДК 539.33 : 549.66

**А.М. Калиниченко, В.С. Мельников, А.Б. Брик, Е.А. Калиниченко,
В.Л. Карбовский, А.В. Шинкарук, Н.Н. Багмут, Е.Е. Гречановская**

ИОНЫ ЖЕЛЕЗА И ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ЦЕНТРЫ В БРИТОЛИТЕ И ИСКУССТВЕННОМ Fe-ГИДРОКСИЛАПАТИТЕ

Распределение примесных ионов железа и электронно-дырочные центры в бритолисте и искусственном Fe-гидроксилапатите (Fe-ГАП, 1 ат. ед. Fe), прогретых в интервале температур $T = 200\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, исследованы с применением методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР MAS) на ядрах ^1H и ^{31}P , рентгенофазового анализа (РФА) и компьютерного моделирования. По результатам, полученным с помощью метода ЭПР, показано, что в бритолисте и Fe-ГАП ионы Fe^{3+} присутствуют в апатитовой структуре и неструктурных примесях — Fe_2O_3 и Fe-витлоките. Установлено, что параметры $\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$ -центров в бритолисте и природном апатите близки. Показано, что высокая концентрация SiO_4^{3-} -центров в бритолисте отражает количество дефектных SiO_4 -тетраэдров в его структуре. С помощью метода ЯМР MAS ^1H установлено, что значительная часть ионов железа в Fe-ГАП находится в катионных позициях $M(\text{II})$ возле OH-групп. По данным компьютерного моделирования, ионы Fe^{3+} в бритолисте, Fe^{2+} и Fe^{3+} в Fe-ГАП занимают позиции $M(\text{II})$, рядом с катионной вакансией \square_M при координированном ионе O^{2-} в колонне, ионы Fe^{2+} в бритолисте — катионные позиции $M(\text{Ia})$, остальные ионы железа в Fe-ГАП — позиции $M(\text{II})$ возле OH-групп.

E-mail: kalinichenko@igmr.gov.ua; bagmut@igmr.gov.ua

Введение. Значительный объем исследований природных и искусственных апатитов и апатитоподобных структур с замещениями $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$, ионов Ca^{2+} — катионами разного типа, в том числе переходных металлов, PЗЭ и актиноидов, обусловлен их разнообразным практическим применением, в частности в качестве эффективных материалов для удержания ионов металлов, включая радионуклиды, и матриц для создания искусственных материалов различного назначения [2, 5, 8, 9, 12, 16, 17, 19, 20]. Проводятся исследования закономерностей формирования месторождений апатитоподобных минералов с примесными ионами и включениями определенной природы, в том числе радиоактивными, и устойчивости структуры к воздействию радиоактивного излучения разной природы [6, 16, 19].

Бритолит — это минерал, имеющий структуру апатита и содержащий атомы PЗЭ, его

химический состав — $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Y}, \text{REE})_{10}(\text{Si}, \text{P})_6\text{O}_{24}(\text{OH}, \text{F})_2$ при соотношении $\text{Si}/\text{P} > 1$ [9, 12, 16, 19]. Наиболее распространенные примеси в бритолитах, %: Th (≤ 20), Mn (≤ 4), Na (≤ 2), Fe ($\leq 1,5$) [9]. Вследствие наличия SiO_4 -групп симметрия структуры бритолита ниже, чем апатита — катионные позиции расщепляются на неэквивалентные, в пространственной группе $P6_3$ появляются катионные позиции $M(\text{I})$ и $M(\text{Ia})$ [19]. В бритолитах и PЗЭ-содержащих апатитах атомы PЗЭ распределены в соотношении $M(\text{II}) > M(\text{I}) \geq M(\text{Ia})$, по экспериментальным данным $\sim 15\%$ атомов PЗЭ в бритолитах расположены в позициях $M(\text{I})$ и $M(\text{Ia})$ [12, 19]. Несмотря на общие черты, многие особенности замещений в апатитах и бритолитах заметно различаются [2, 5, 9, 12, 16, 17, 19, 20].

Результаты исследования замещения примесными ионами железа в апатитах с применением методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного гамма-резонанса (ЯГР) изложены в ряде работ [5, 17 и ссылки в этих работах]. Нестехиометрические замещения ионами Fe^{3+} могут происходить по не-

© А.М. Калиниченко, В.С. Мельников, А.Б. Брик,
Е.А. Калиниченко, В.Л. Карбовский, А.В. Шинкарук,
Н.Н. Багмут, Е.Е. Гречановская, 2010

скольким возможным схемам: $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-} + \square_{\text{H}}$ [5], $2\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \square_{\text{Ca}} + \square_{\text{OH}}$, $2\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \square_{\text{Ca}} + \text{HPO}_4^{2-}$ [17]. Распределение примесных ионов железа в структуре существенно зависит от происхождения и химического состава апатита. В природном апатите ионы Fe^{2+} находятся в позициях $M(\text{II})$ возле OH^- -групп, что объясняется наличием структурно-неэквивалентных катионных позиций благодаря присутствию анионов (F^- , OH^- , Cl^-) [17]. В Fe-гидроксилапатитах (Fe-ГАП), синтезированных при разных условиях, ионы Fe^{2+} распределены в позициях $M(\text{I})$ и $M(\text{II})$ в соотношении, близком к 1 : 1 ($\approx 1 : 2$ для ионов Fe^{3+}) или занимают позиции $M(\text{II})$, при высоких значениях концентрации появляется обогащенная Fe фаза [17]. Физико-химические свойства ГАП заметно меняются уже при небольшой концентрации железа, что объясняется уменьшением параметров элементарной ячейки и упорядоченности структуры, в том числе вследствие сопутствующих структурных нарушений — появления вакансий атомов $\text{Ca}(\text{Ca})$ и замещений ионами CO_3^{2-} [17].

Вместе с тем изоморфизм по схеме $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, Fe^{3+} более допустим в бритоците [9], чем в апатите, однако результатов изучения закономерностей таких замещений в литературе нет.

Цель данной работы — исследование распределения ионов железа в структуре природного бритоцита и искусственного Fe-ГАП с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), ЭПР, ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{31}P , (ЯМР MAS ^1H , ^{31}P) и компьютерного моделирования.

Следует отметить, что парамагнитные центры разного типа и парамагнитные ионы (в основном Mn^{2+}) в апатитовых структурах разной природы и состава к настоящему времени в значительном объеме изучены с применением метода ЭПР [2, 5, 10, 17, 20 и др.]. В нескольких работах проведено компьютерное моделирование структуры апатита [12, 15, 17], в том числе при замещениях $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$, $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$, La^{3+} и примесных замещениях $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Pu}^{3+}$, Pu^{4+} , Cs^+ во фторапатите (ФАП) [12 и ссылки в этой работе] и $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, Fe^{3+} в ГАП [17].

Объекты и методы исследования. Нами исследованы два образца бритоцита (простран-

ственная группа $P6_3$) из Азовского месторождения, аналогичные по химическому составу, № 14 (светло-желтый) и № 15 (красный) с содержанием 0,41 и 0,91 мас. % Fe_2O_3 соответственно [6]. Кроме того, для исследования было взято восемь образцов искусственного Fe-ГАП, $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Эти образцы были прогреты при температуре $T = 200\text{—}1000$ °С.

Основные методы исследования — РФА, ЭПР и ЯМР. Рентгенофазовые исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2 по стандартной методике. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 ($\lambda = 3,2$ см). Электронно-дырочные центры в бритоците исследованы в исходном и дополнительно облученном рентгеновскими лучами образцах. Спектры ЯМР MAS ^1H , ^{31}P регистрировали на импульсном радиоспектрометре *Avance* 400 ($\nu_0 = 400$ МГц), спектры ЯМР ^1H на низкой частоте ($\nu_0 = 16$ МГц) — на спектрометре РЯ-2301. Все спектры зарегистрированы при комнатной температуре.

Методика компьютерного моделирования. Изменение колебательной энтропии при замещениях в катионных позициях $M(\text{I}) \rightarrow M(\text{II})$ в ФАП и бритоците $\Delta S_{\text{vib}} \approx 0$ [12]. Следовательно, для реакции внутрискристаллического обмена $\text{Ca}(\text{II}) + \text{Fe}(\text{I}) \rightarrow \text{Ca}(\text{I}) + \text{Fe}(\text{II})$ изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{I} \rightarrow \text{II}}$ равно

$$\Delta G_{\text{I} \rightarrow \text{II}} \approx \Delta u(\text{Fe}) - \Delta u(\text{Ca}), \quad (1)$$

где индекс $\text{I} \rightarrow \text{II}$ указывает направление перехода примесного иона, $\Delta u = u(\text{II}) - u(\text{I})$, $u(\text{I})$, $u(\text{II})$ — энергия катиона в позициях $M(\text{I})$ и $M(\text{II})$ соответственно.

Энергию ионов Ca^{2+} и железа в катионных позициях $M(\text{I})$ и $M(\text{II})$ вычисляли в узлах прямоугольной сетки $0,02 \times 0,02 \times 0,02$ Å³ в объеме прямоугольного параллелепипеда, в центре которого находилась соответствующая позиция. Размеры этого объема определяли исходя из среднеквадратичного теплового смещения δ , рассчитанного по значению B_{iso} для соответствующей структуры и увеличенного в три—пять раз ($\sim 0,5 \times 0,7 \times 0,9$ Å³).

Взаимодействие ионов в бритоците и Fe-ГАП аппроксимировали суммой кулоновского потенциала и, на коротких расстояниях, потенциала Бэкингема. Взаимодействие примесных ионов железа с ионами в этих структурах моделировали аналогично, учитывая взаимодействие на коротких расстояниях с

анионами (по потенциалу Борна-Майера): были использованы параметры потенциалов для ионов F^- [11] и O^{2-} [13], в которых заряды ионов равны их формульным значениям.

Вычисление кулоновской энергии при периодических граничных условиях проводили согласно методу Эвальда [18]. Транслируемая ячейка содержала $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек (≈ 350 атомов). Предельный радиус суммирования в обратном пространстве (меньшие значения — для Fe-ГАП): $k_{max} \approx 2,78$ и $2,98 \text{ \AA}^{-1}$ (по ~ 1500 и 2000 векторам обратной решетки $|k| \leq k_{max}$), взаимодействие между ионами на коротких расстояниях учитывали в пределах 20 \AA [18]. Минимизацию не проводили.

Полученные поверхности потенциальной энергии (ППЭ) были исследованы на наличие минимумов, соответствующих устойчивым положениям иона в структуре [7].

Экспериментальные результаты. Данные РФА. Исследованные образцы бритолиита не соответствовали по составу индивидуальной минеральной фазе, а представляли смесь фаз, часть из которых существует в аморфном или крипстокристаллическом состоянии [6]. РФА показал идентичный фазовый состав обоих образцов, их спектры ЭПР оказались идентичными, поэтому все исследования были выполнены на одном (красном) образце — № 15 в [6].

Параметры элементарной ячейки исходного образца ($a = 9,554(2)$, $c = 7,102(3) \text{ \AA}$) при прогреве до $750 \text{ }^\circ\text{C}$ уменьшаются до $a = 9,492(2)$, $c = 6,965(3) \text{ \AA}$, при последующем прогреве до $950 \text{ }^\circ\text{C}$ практически не меняются.

Фазовый анализ исходного бритолиита показал, что он состоит, по крайней мере, из трех минеральных фаз (рис. 1, кривая 1): основные фазы — бритолиит слабой кристалличности (основной рефлекс на $d = 2,86 \text{ \AA}$) и бастнезит $Ce[CO_3](OH, F)$ (широкий рефлекс на $d = 2,88 \text{ \AA}$), примесная фаза — кварц ($\approx 2 \%$, рефлекс на $d = 3,34 \text{ \AA}$). При прогреве образца до $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривая 2) его структура упорядочивается (рефлексы суживаются), фаза бастнезита исчезает (при $350 \text{ }^\circ\text{C}$), появляется новая примесная фаза — CeO_2 (достаточно широкий рефлекс на $d = 3,17 \text{ \AA}$). Следует отметить, что, возможно, CeO_2 присутствует и в исходном образце, но не проявлен на дифрактограмме из-за маскирующего влияния широкого рефлекса от бритолиита. Прогрев образца до $950 \text{ }^\circ\text{C}$ не меняет существенно состав

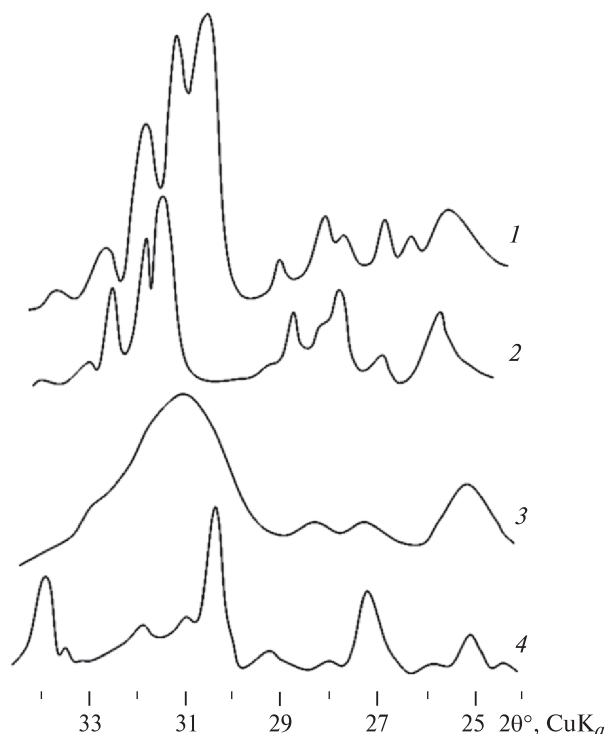


Рис. 1. Рентгенограммы бритолиита, исходного (1) и прогретого при $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ (2), Fe-ГАП, прогретого при $T = 600$ (3) и $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (4)

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of original (1) and heated at $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (2) britholite and Fe-HAP heated at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (3) and $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (4)

фаз и параметры их рефлексов. Исчезновение фазы бастнезита при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ может указывать на то, что он имеет гидроксильный состав и при нагреве разлагается по уравнению



Достаточно широкие рефлексы от CeO_2 даже после прогрева до $950 \text{ }^\circ\text{C}$ указывают, что либо его структура сильно дефектна, либо кристаллы наноразмерны.

Результаты рентгеноструктурного изучения исходного бритолиита свидетельствуют, что его структура малоупорядочена и имеет много дефектов, что может быть обусловлено метамиктными процессами [6, 8].

Синтетические Fe-ГАП, прокаленные при $T = 200\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$, представляют собой слабокристаллические образования со структурой апатита (рис. 1, кривая 3). Образец, прогретый при $700 \text{ }^\circ\text{C}$, состоял из двух фаз (рис. 1, кривая 4): основная — хорошо раскристаллизованный железосодержащий витлокит ($Ca_{18,53} \times Fe_{0,4} Mg_{1,6})_{20,53} (PO)_4$ (номер карты 73-1141) и примесная — достаточно хорошо раскристаллизованный апатит. Прогрев до $800 \text{ }^\circ\text{C}$

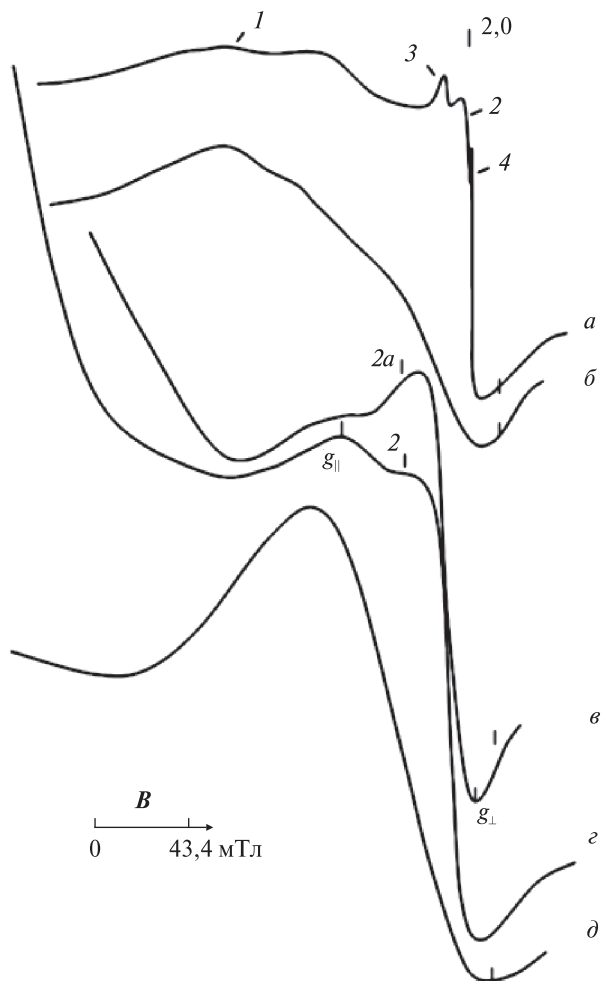
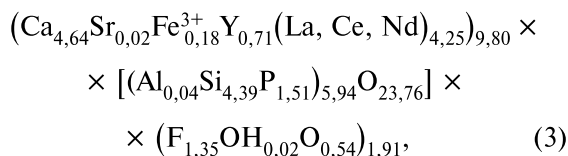


Рис. 2. Спектры ЭПР бритолиита, исходного (а) и прогретого при $T = 550$ (б), 850 (в) и 950 °C (г); спектр синтетического Fe-ГАП, прогретого при $T = 700$ °C (е). Цифрами указаны номера компонент
 Fig. 2. EPR spectra of britholite: original (a) and heated at 550 °C (б), 850 °C (в), 950 °C (г) and EPR spectrum of synthetic Fe-ГАП heated at 700 °C (е). The component numbers are indicated

приводит к дальнейшему уменьшению количества примесной фазы и повышению степени кристалличности (сужению рефлексов) витлокита (ТКФ).

Кристаллохимическая формула исследованного бритолиита, по данным химического анализа [6] и РФА, выглядит так:



при этом небольшое количество атомов Al отнесено к тетраэдрической структурной позиции [19].

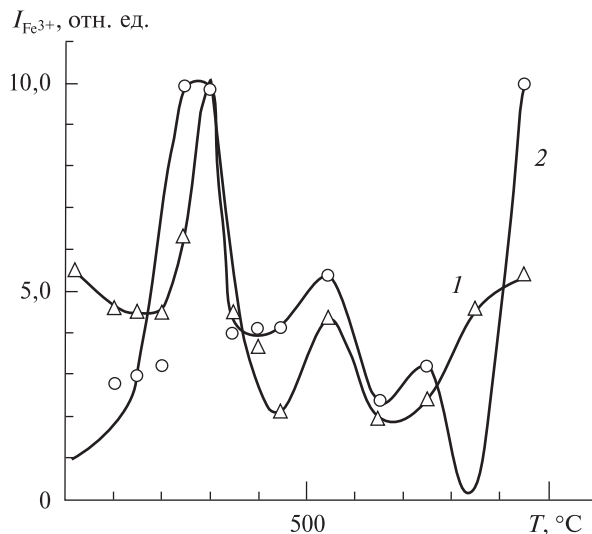


Рис. 3. Интенсивности компонент 1 и 2 от ионов Fe^{3+} в ЭПР спектре бритолиита в зависимости от температуры прогрева
 Fig. 3. The intensities of the EPR components of 1 and 2 due to Fe^{3+} ions in britholite structure versus heating temperature

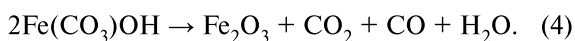
Образец содержит некоторое количество анионных вакансий \square и заметное количество ионов O^{2-} в колоннах (F^- , OH^-), что соответствует данным о химическом составе природных и синтетических бритолиитов [9, 12, 19].

Спектр ЭПР исходного образца бритолиита представляет собой наложение нескольких компонент (рис. 2). На фоне широкой компоненты 1 ($g \approx 2,0$) наблюдается более узкая аксиальная компонента 2 ($g_{\parallel} = 2,35$, $g_{\perp} = 1,93$) и две (3, 4) еще более узкие компоненты.

Для определения природы широких компонент 1 и 2 были исследованы спектры ЭПР бритолиита и синтетического Fe-ГАП, прогретых при $T = 200$ – 950 °C. Компонента 1 наблюдается в обеих структурах, причем имеет практически одинаковые ширину и величины g -факторов. *A priori* было принято, что компоненты 2 в бритолиите и 2а — в Fe-ГАП (рис. 2) обусловлены ионами Fe^{3+} в апатитовой структуре.

Широкие ($\geq 100,0$ мТл) линии ЭПР ионов Fe^{3+} в минералах чаще всего соотносят с ионами Fe^{3+} в оксидах железа [1]. Поэтому в данном случае линия 1 отнесена к ионам железа в Fe_2O_3 и витлоките. Прогрев бритолиита привел к изменению интенсивности компоненты 1, ее формы и резонансного значения магнитного поля (рис. 2, 3): максимальная интенсивность наблюдается в интервале

250–300 °С, при $T = 350$ °С происходит ее заметное снижение. Рост интенсивности линии ЭПР можно объяснить увеличением количества ионов Fe^{3+} в оксидах железа, образующихся при распаде бастнезита, содержащего, предположительно, примесь Fe^{3+} -бастнезита



Падение интенсивности линии ЭПР неструктурного железа и ее рост при более высокой температуре прогрева могут быть связаны с окислительно-восстановительными процессами и фазовыми переходами в оксидах железа и витлоките [3, 5].

Температурная зависимость интенсивности компоненты 2 от ионов Fe^{3+} в структуре бритолита аналогична зависимости, установленной для компоненты 1 при относительно низкой температуре (рис. 3): значительный рост при 300 и снижение при 350 °С. Поскольку эти компоненты перекрываются, можно предположить, что изменение интенсивности компоненты 2 при таких и более высоких значениях температуры связано с изменением интенсивности компоненты 1. Это видно по результатам изучения образца, прогретого при 850 °С: все параметры компоненты 2 его спектра ЭПР совпадают с таковыми для исходного образца (рис. 2).

Предположительное отнесение компоненты 2 к ионам Fe^{3+} в апатитовой структуре подтверждено данными ЭПР синтетического Fe-ГАП: в образце, прогретом при 700 °С, наблюдается спектр ЭПР ионов Fe^{3+} (компонента 2а – $g_{\parallel} = 2,45$, $g_{\perp} = 1,90$), практически совпадающий с таковым для бритолита, прогретого при 850 °С (рис. 2). Однако в спектре ЭПР Fe-ГАП, прогретого при 800 °С (не приведен), эта компонента не проявляется и, по данным РФА, для этого образца витлокит — основная хорошо раскристаллизованная фаза, количество фазы ГАП незначительно, что не позволяет отнести компоненту 2а к ионам Fe^{3+} в фазе витлокита.

Параметры линий ЭПР от $\text{F}^{-}\text{—O}^{-}\text{—F}^{-}$ -центров в бритолите — $g_{\parallel} = 2,0$, $g_{\perp} = 2,0545$ (рис. 2, а, компонента 3), идентичны параметрам таких центров в апатите ($g_{\parallel} = 2,001$, $g_{\perp} = 2,0518$) [2]. Температурная стабильность $\text{F}^{-}\text{—O}^{-}\text{—F}^{-}$ -центров в бритолите меньше, чем в природном апатите: полная рекомбинация

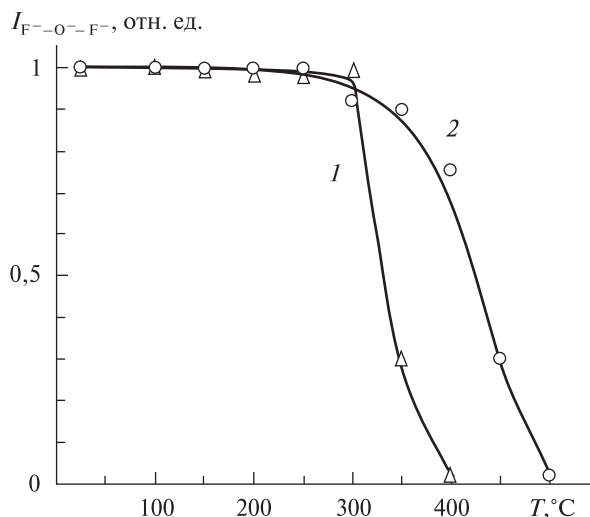


Рис. 4. Интенсивности линий ЭПР от $\text{F}^{-}\text{—O}^{-}\text{—F}^{-}$ -центров в бритолите (1) и апатите (2) [2] в зависимости от температуры прогрева

Fig. 4. The intensities of EPR bands due to $\text{F}^{-}\text{—O}^{-}\text{—F}^{-}$ -centers in britholite (1) and natural apatite (2) [2] versus heating temperature

этого центра происходит при $T = 400$ °С (рис. 4).

В исходном бритолите присутствует значительное количество SiO_3^{3-} -центров (рис. 2, а, компонента 4 и рис. 5). Параметры линий ЭПР SiO_3^{3-} -центров в бритолите ($g_{\parallel} = 2,0012$, $g_{\perp} = 1,9990$) подобны таковым для SiO_3^{3-} -центров в кварце ($g_{\parallel} = 1,9992$, $g_{\perp} = 1,9986$) [21]. Термическое поведение SiO_3^{3-} -центров в кварце и бритолите близкое (рис. 5). В результате термоактивации концентрация этих центров в природном кварце увеличивается практически в 10 раз [4]. Тогда как в результате лабораторного облучения рентгеновскими лучами и последующей термоактивации при 300 °С образца бритолита сигнал от SiO_3^{3-} -центров возрастал всего в ~1,5 раза.

Облучение рентгеновскими лучами синтетических Fe-ГАП не привело к образованию заметного количества электронно-дырочных центров.

Данные ЯМР MAS ^1H , ^{31}P . В спектрах образцов Fe-ГАП, прогретых при 600 и 700 °С, на высокой частоте наблюдается слабая линия ^1H с химическим сдвигом $\delta = -0,03$ м. д. и шириной линий $\Delta\nu_{1/2} = 0,6$ м. д. Резонанс на протонах на низкой частоте показал узкие линии с $\Delta\nu_{1/2} = 12,8$ кГц для образца, прогретого при 600 °С, и 11,6 — для образцов, прогретых при 700 и 800 °С. Эти линии отнесены к протонам OH-групп в структуре апатита, количе-

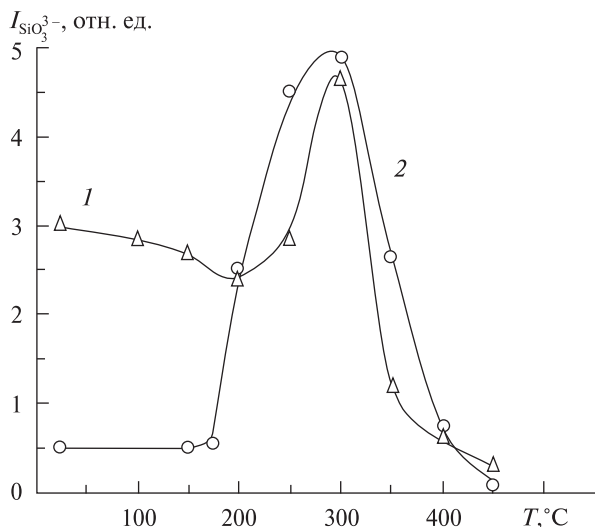


Рис. 5. Интенсивности линий ЭПР от SiO_3^{3-} -центров в бритолите (1) и кварце (2) [21] в зависимости от температуры прогрева

Fig. 5. The intensities of EPR bands due to SiO_3^{3-} -centers in britholite (1) and quartz (2) [21] depending on heating temperature

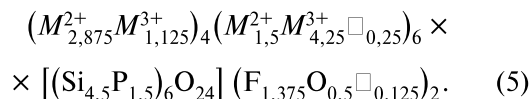
ство которых составляет 2,1, 0,7 и 0,3 ат. ед. соответственно. Ширина протонных линий при высокой частоте (без вращения образца под магическим углом) составляет $\Delta\nu_{1/2} = 4,05$ кГц.

На спектрах ЯМР ^{31}P образцов, прогретых при 600 и 700 °С, присутствуют компоненты на $\delta = 2,80$ м. д. с шириной 0,45 и 0,32 кГц соответственно.

Компьютерное моделирование. Моделирование структуры проводили при параметрах [12]: взаимодействие катионов электростатическое, заряды ионов равны их формульным значениям, тип атома Ln, соотношение количества атомов F/O (в колоннах анионов) и Si/P (Ca/Ln) не влияют на параметры потенциала в ФАП, Ca, Nd-ФАП и Ca, La-ФАП. Заряд иона H^+ гидроксильной группы принимали равным $+1e$. Необходимо отметить, что минимизацию не проводили, поэтому при использованных параметрах [12] распределение катионов M^{2+} и M^{3+} в структуре не влияет на энергию ионов в позициях $M(\text{I})$ и $M(\text{II})$. Для сохранения электронейтральности при замещениях $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ и/или $\text{Fe}^{3+} \rightarrow M^{2+}$ одновременно проводили соответствующее количество замещений $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$ на расстоянии 10–12 Å.

Исходя из кристаллохимической формулы (3) исследованного образца и учитывая, что

взаимодействие катионов электростатическое, рассматривали элементарную ячейку бритолита



Соответственно, в транслируемой ячейке содержались две катионные вакансии \square_M , анионная вакансия \square и четыре иона O^{2-} в колонне. По химическому составу и параметрам элементарной ячейки этот бритолит [6] подобен образцу LOS [19], пространственная группа та же. Поэтому были использованы кристаллографические координаты ионов в образце LOS [19] и параметры элементарной ячейки исходного бритолита. Количество OH-групп в нем незначительно, поэтому при моделировании наличия OH-группы ион H^+ размещали в колонне на расстоянии $1 \text{ \AA} \approx |\text{O}-\text{H}|$ [14] от иона O^{2-} вдоль вертикальной оси в направлении от плоскости $(M(\text{II}))_3$.

Взаимодействие ионов структуры Fe-ГАП аппроксимировали при параметрах [15]: заряды ионов Ca^{2+} и структурных групп (PO_4^{3-} , OH^-) соответствуют их значениям, определенным по химической формуле. При замещении ионом Fe^{3+} в рассматриваемой структурной позиции на расстоянии $\approx 10 \text{ \AA}$ дополнительно размещали вакансии \square_M и OH-группы (\square_{OH}) [17]. Были рассмотрены варианты структур при разном направлении O–H-связей и наличие в транслируемой ячейке двух–трех замещений ионами Fe^{3+} [17]. Были использованы параметры элементарной ячейки Fe-ГАП ($\approx 0,5$ ат. ед. Fe, $a = 9,4223$, $c = 6,8764 \text{ \AA}$) [17] и кристаллографические координаты ионов природного ГАП [14].

Наименьшие значения $\Delta G_{\text{I} \rightarrow \text{II}}$ должны быть для ионов железа в позиции $M(\text{II})$ возле иона O^{2-} , близко расположенной \square_M и максимально удаленной анионной вакансии \square , определенное влияние может иметь и распределение катионов. Соответственно, было рассмотрено дополнительное замещение $M^{3+} \rightarrow M^{2+}$ в бритолите и $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в Fe-ГАП в одном треугольнике $(M(\text{II}))_3$ с рассматриваемой позицией $M(\text{II})$ и несколько вариантов распределения ионов и вакансий (произвольно и приблизительно равномерно) — близко расположенные и более удаленные от рассмотренных катионных позиций.

Для всех изученных вариантов минимум на ППЭ ионов железа в позициях $M(\text{I})$ и $M(\text{II})$ в

обеих структурах присутствует, однако смещен из соответствующей позиции в исходной структуре: на $\sim 0,1-0,2 \text{ \AA}$ к $M(I)$ и на $\sim 0,3$ — к $M(II)$ вдоль вертикальной оси, кроме того, из $M(II)$ — на $\sim 0,2-0,3 \text{ \AA}$ к иону O^{2-} . Это может быть обусловлено определенной деформацией ближайшей структуры, поскольку ионные радиусы R_i ионов железа заметно меньше, чем ионов Ca^{2+} в соответствующем координационном окружении [17].

Характерные значения $\Delta G_{I \rightarrow II} \approx \Delta u(Fe) - \Delta u(Ca)$ при наиболее предпочтительных вариантах структуры для замещения ионами железа в $M(II)$ (наименьшие $\Delta G_{I \rightarrow II}$) приведены в табл. 1 и 2. Схематически показано размещение катионов и вакансий в треугольниках $(M(II))_3$ вдоль вертикальной оси и структура колонны анионов, проходящей через центры этих треугольников. Отмечена позиция $M(II)$, в которой проводили замещение.

В табл. 1 приведены значения $\Delta G_{Ia \rightarrow II}$ и $\Delta G_{I \rightarrow II}$ для структуры бритолита, в которой

ионы P^{5+} максимально удалены от позиций $M(Ia)$, $M(I)$ и $M(II)$, одна из вакансий \square_M находится на расстоянии $\approx 12-14 \text{ \AA}$ от этих позиций. Кроме того, приведены значения ΔG для перемещения в наиболее вероятные структурные позиции ионов $Fe^{2+}(Ia)$ и $Fe^{3+}(II)$: $\Delta G_{Ia \rightarrow II, min}(Fe^{3+})$ — для реакций обмена $Fe^{3+}(Ia) \rightarrow Fe^{3+}(II)$ ($min(\Delta G_{Ia \rightarrow II}(Fe^{3+})) < 0$) и $\Delta G_{I \rightarrow Ia, max}(Fe^{2+})$ — для реакций обмена $Fe^{2+}(I) \rightarrow Fe^{2+}(Ia)$ ($max(\Delta G_{Ia \rightarrow II}(Fe^{2+})) > 0$). Следует отметить, что замещение $Fe^{3+}(II)$ невозможно при более удаленном ионе O^{2-} или без близко расположенной вакансии \square_M .

В табл. 2 приведены данные для Fe-ГАП при наличии замещений ионами Fe^{3+} , расстояния от ближайшей вакансии ОН-группы (\square_{OH}) до рассматриваемых позиций $M(I)$ и $M(II)$ составляют $R_1 \approx R_2 \approx 9 \text{ \AA}$ (кроме вариантов, указанных в табл. 2, для которых $R_1 \approx 5,9$, $R_2 \approx 3,9 \text{ \AA}$). При наличии близко расположенной вакансии \square_M и координированного иона

Таблица 1. Изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G_{I \rightarrow II}$ ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при некоторых вариантах локальной структуры в бритолите

Table 1. Change of Gibbs' free energy $\Delta G_{I \rightarrow II}$ of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in some local structures in britholite

Локальная структура ¹				$\Delta G_{Ia \rightarrow II}$			$\Delta G_{I \rightarrow II}$		$\Delta G_{I \rightarrow Ia}$
				эВ					
				Fe^{2+}	Fe^{3+}	$min Fe^{3+2}$	Fe^{2+}	Fe^{3+}	$max Fe^{2+3}$
$(Ca)_3$	$(Ca(Fe))_3$	$()_3$	$(Ca)_3$	0,56	0,87	-0,91	0,20	-3,40	-0,36
				0,21	2,41	-3,08	-0,10	-1,12	-0,28
$(Ca)_3$	$(M^{2+}, Ca(Fe))_3$	$()_3$	$(Ca)_3$	0,45	0,31	-0,90	0,09	-3,96	-0,36
				0,18	2,21	-3,08	-0,13	-1,32	-0,28
$(Ca)_3$	$(\square_M, Ca(Fe))_3$	$()_3$	$(Ca)_3$	0,38	-0,28	-0,91	0,03	-4,55	-0,36
				0,39	2,31	-3,08	0,08	-1,23	-0,28
$()_3$	$(\square_M, M^{2+}, Ca(Fe))_3$	$()_3$	$(Ca)_3$	0,24	-0,83	-0,90	-0,11	-5,11	-0,36
				0,37	2,12	-3,08	0,06	-1,42	-0,29
F^-	$H-O$	F^-	F^-						
$(Ca)_3$	$(\square_M, M^{2+}, Ca(Fe))_3$	$()_3$	$(Ca)_3$	1,00	2,38	-0,90	0,63	-1,93	-0,36
				0,97	1,47	-2,00	0,43	-2,98	-0,53
O^{2-}	F^-	F^-	O^{2-}	1,01³	2,25	-0,90	0,66	-2,03	-0,35
$H-O$	F^-	F^-	F^-	0,69	1,34	-3,38	0,46	-1,25	-0,27
F^-	O^{2-}	F^-	F^-	0,22	-0,90²	-0,90	-0,13	-5,18	-0,36
F^-	$H-O$	F^-	F^-	0,37	2,09	-3,08	0,05	-1,45	-0,29
F^-	O^{2-}	\square	F^-	0,19	-0,72	-0,90	-0,16	-5,00	-0,36
	$H-O$			0,27	2,10	-3,08	-0,05	-1,44	-0,28

Примечание 1 — остальные позиции в треугольниках $(M(II))_3$ заняты ионами M^{3+} : $(Ca)_3 \equiv (2M^{3+}, Ca(II))_3$, $()_3 \equiv (M^{3+}(II))_3$, $(M^{2+}, Ca(Fe))_3 \equiv (M^{2+}, M^{3+}, Ca(Fe)(II))_3$; 2 — для реакции $Fe^{3+}(Ia) \rightarrow Fe^{3+}(II)$ для $Fe^{3+}(II)$ — в структуре с $min(\Delta G_{Ia \rightarrow II}(Fe^{3+})) < 0$; 3 — для реакции $Fe^{2+}(I) \rightarrow Fe^{2+}(Ia)$ для $Fe^{2+}(Ia)$ — в структуре с $max(\Delta G_{Ia \rightarrow II}(Fe^{2+})) > 0$.

O²⁻ вероятность замещения ионами железа в M(II) заметно выше.

Обсуждение результатов. Необходимо отметить, что анализ результатов исследования структуры и состава метамиктных минералов сопряжен с дополнительными трудностями вследствие того, что нет однозначного определения метамиктного состояния. Под процессом метамиктизации принято понимать перегруппировку атомов в минерале, что приводит к разрушению его кристаллической решетки [8]. Метамиктное состояние характерно для минералов с изоморфными примесями радиоактивных элементов и большим изотопным возрастом и широко развито у титанатов, силикатов и сложных оксидов [8, 9]. Метамиктное состояние бритолита более сложное, чем силикатов [6, 8, 9]. По некоторым данным, в метамиктном бритолите сохраняется ближний порядок вблизи ионов F⁻ [8].

Значения g_⊥ для компонент 2 в бритолите и 2a в Fe-ГАП практически совпадают, хотя g_∥ — заметно разнятся. Это указывает на то, что они обусловлены присутствием парамагнитного иона в близких структурах, но несколько различаются по локальной симметрии

вблизи иона. Параметры спектра ЭПР бритолита указывают на сохранение ближнего порядка (локальной симметрии), по крайней мере, вблизи ионов Fe³⁺ — при прогреве образца они не меняются, хотя рефлексы от апатитовой структуры четко проявляются на рентгенограмме после прогрева при T ≥ 650 °C.

Вместе с тем происходящие при прогреве изменения локальной симметрии вблизи ионов Fe³⁺ в Fe-ГАП отражаются на спектрах ЭПР. В рентгеноаморфной структуре с низкой локальной симметрией вблизи этих ионов спектры размыты, при переходе структуры в кристаллическое состояние локальная симметрия повышается — и в спектре появляется компонента от ионов Fe³⁺ в апатитовой структуре. Это подтверждается данными ЯМР ¹H и ³¹P: наблюдается парамагнитный сдвиг резонансных линий в сторону меньших магнитных полей.

Замещения Ca → PЗЭ в ГАП приводят к значительному диамагнитному сдвигу линии ЯМР ¹H относительно ГАП (δ = 0,2 м. д.) [16]. Однако для линии ЯМР MAS ¹H в изученном Fe-ГАП имеет место заметный парамагнитный

Таблица 2. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG_{I→II} ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ при некоторых вариантах локальной структуры в Fe-ГАП (1 ат. ед. Fe)

Table 2. Change of Gibbs' free energy ΔG_{I→II} of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in some local structures in Fe-HAP (1 apfu Fe)

Локальная структура ¹				Замещения ²	ΔG _{I→II} , эВ	
					Fe ²⁺	Fe ³⁺
() ₃	(Ca(Fe)) ₃	() ₃	() ₃	2{Fe ³⁺ } _□ + {Fe ³⁺ }	-0,30	-2,42
() ₃	(Ca(Fe), Fe) ₃	() ₃	() ₃		-0,30	-2,42
H—O	O ²⁻	H—O	O—H			
() ₃	(Ca(Fe)) ₃	(□ _M) ₃	() ₃	2{Fe ³⁺ } _□	-0,49	-3,41
H—O	O ²⁻	H—O	O—H		-0,39	-3,09
H—O	O ²⁻	□ _{OH}	H—O			
() ₃	(□ _M , Ca(Fe)) ₃	() ₃	() ₃	2{Fe ³⁺ } _□ 3{Fe ³⁺ } _□	-0,27	-2,07
H—O	O—H	H—O	O—H		-0,28	-2,09
H—O	O—H	H—O	O ²⁻	2{Fe ³⁺ } _□ + {Fe ³⁺ }	-0,28	-2,10
O ²⁻	O—H	H—O	O—H		-0,28	-2,12
H—O	O ²⁻	H—O	O—H		-0,59	-3,45
O—H	O ²⁻	□ _{OH}	H—O		-0,55	-3,23
H—O	O ²⁻	□ _{OH}	H—O		-0,74	-3,84

Примечание. 1 — остальные позиции в треугольниках (M(II))₃ заняты ионами Ca²⁺: ()₃ ≡ (Ca(II))₃, (□_M)₃ ≡ (□_M, 2Ca(II))₃, (□_M, Ca(Fe))₃ ≡ (□_M, Ca, Ca(Fe)(II))₃, (Ca(Fe))₃ ≡ (2Ca, Ca(Fe)(II))₃; 2 — {Fe³⁺}_□ = 2Ca²⁺ + OH⁻ → Fe³⁺ + □_{Ca} + □_{OH}, {Fe³⁺} = Ca²⁺ + OH⁻ → Fe³⁺ + O²⁻ + □_{OH}.

сдвиг, что говорит о смещении электронной плотности к иону O^{2-} в значительном количестве ионов OH^- . По-видимому, такие OH^- группы находятся возле ионов железа, электроотрицательность которых заметно больше, чем ионов Ca^{2+} [17]. Кроме того, это подтверждает исключение из резонанса в области высоких частот значительной части протонов OH^- групп — парамагнитный вклад в ширину составляет 8,75 кГц (на высоких частотах наблюдается резонанс от OH^- групп, находящихся на значительном удалении от ионов железа).

Данные ПМР на низких частотах по количеству OH^- групп в Fe-ГАП коррелируют с данными РФА по количеству апатитовой фазы, т. е. прогрев образцов при $T = 600-800$ °С уменьшает количество апатита и увеличивает количество трикальцийфосфата (ТКФ). Дегидроксидация апатита при этих значениях температуры незначительна, поэтому уменьшение количества OH^- групп можно отнести к уменьшению количества апатитовой фазы. С другой стороны, не отмечено существенного парамагнитного сдвига для атомов ^{31}P в апатитовой структуре. Это подтверждает предположение о том, что ионы железа в синтетических образцах локализованы в основном в фазе ТКФ и только небольшое их количество входит в структуру апатита.

Полученные данные (табл. 1) позволяют предположить, что примесные ионы Fe^{2+} в бритолите расположены в позициях $M(Ia)$: $\Delta G_{I, Ia \rightarrow II}(Fe^{2+}) > 0$, при этом $\Delta G_{I \rightarrow Ia, max}(Fe^{2+}) < 0$ — для $Fe^{2+}(Ia)$ в структуре с $max(\Delta G_{Ia \rightarrow II}(Fe^{2+})) > 0$. Примесные ионы Fe^{3+} наиболее вероятно расположены в треугольниках $(\square_M, M^{2+}, Fe^{3+}(II))_3$ возле иона O^{2-} : $\Delta G_{I, Ia \rightarrow II}(Fe^{3+}) < 0$, при этом $\Delta G_{Ia \rightarrow II, min} \times \times (Fe^{3+}) < 0$ — для $Fe^{3+}(II)$ в структуре с $min(\Delta G_{Ia \rightarrow II}(Fe^{3+})) < 0$. С меньшей вероятностью ионы Fe^{3+} могут находиться и в треугольниках $(\square_M, M^{3+}, Fe^{3+}(II))_3$.

В отличие от бритолита, для примесных ионов железа в структуре Fe-ГАП $\Delta G_{I \rightarrow II} < 0$ при наличии двух–трех замещений Fe^{3+} и сопутствующих структурных дефектов (табл. 2). Наибольшая вероятность замещения — в треугольниках $(\square_M, Ca(II)_2)_3$ возле иона O^{2-} , рядом с которым при определенном направлении $O-H$ связей находится вакансия \square_{OH^-} .

Наши результаты соответствуют литературным данным о замещении ионами железа

в позициях $M(II)$ в природных апатитах возле OH^- групп и в ГАП [17] и экспериментальным данным, полученным для образцов бритолита и Fe-ГАП.

В бритолите вероятность замещения $Fe^{3+}(II)$ на большем удалении от атомов P выше (в табл. 1 приведены данные для таких вариантов структуры). Поэтому можно предположить, что вблизи ионов $Fe^{3+}(II)$ находятся SiO_4 -тетраэдры и ионы O^{2-} . Это согласуется с тем, что параметры $F^-—O^-—F^-$ центров в бритолите (данная работа) и природном апатите [2] близки (т. е. ионы железа находятся далеко от колонн (F^- , OH^- , O^{2-}) (ионы Fe^{2+}) или от PO_4 -тетраэдров (ионы Fe^{3+}) и в природных апатитах ионы Fe^{3+} встречаются редко [9]).

Соотношение количества ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в Fe-ГАП с $\approx 0,5$ ат. ед. Fe при 300 К составляет примерно 2 : 1 [17]. В таком случае, очевидно, количество вакансий \square_M и ионов O^{2-} , соответствующих количеству ионов Fe^{3+} в структуре, меньше, чем атомов Fe. Для ионов железа при рассмотренных вариантах локальной структуры $\Delta G_{I \rightarrow II} < 0$, хотя вероятность замещения в позициях $M(II)$ возле OH^- группы и/или без ближайшей вакансии \square_M ниже, чем возле иона O^{2-} (табл. 2). Поэтому большинство ионов железа в Fe-ГАП расположены в позициях $M(II)$ возле ионов O^{2-} , остальная их часть — в $M(II)$ возле OH^- групп. Этим можно объяснить установленный с помощью ЯМР MAS 1H факт — наличие возле OH^- групп заметного количества ионов железа.

Кроме того, это объясняет и отсутствие сигналов от кислородных центров в спектре ЭПР исследованного Fe-ГАП, хотя значительное количество кислородных центров разных типов присутствует в ГАП [2] и Ca, K, Li, La-ГАП, в том числе с ионами La^{3+} в ближайшем окружении [10]. По данным компьютерного моделирования, появление предцентровой ситуации возле иона железа в позициях $M(II)$ в Fe-ГАП в локальной структуре с $min(\Delta G_{I \rightarrow II}) < 0$ невозможно: рядом, в отличие от кислородных центров в Ca, K, Li, La-ГАП [10], находится вакансия \square_M (табл. 2). При смещении \square_M на 0,5 с вероятность замещения $Fe(II)$ возле иона O^{2-} несколько снижается, однако остается заметно большей, чем в треугольнике с вакансией \square_M возле OH^- группы (табл. 2). Поэтому можно предположить, что формированию предцентровых ситуаций в

Fe-ГАП в определенной мере могут препятствовать и другие причины: присутствие иона переменной валентности, большая электронная плотность на ионе O^{2-} возле иона железа, относительно иона Ca^{2+} [17], возможное искажение локальной структуры (на что указывают заметные смещения минимумов на ППЭ ионов железа относительно соответствующей позиции в структуре ГАП). Следует отметить, что $R_i(La^{3+}) \approx R_i(Ca^{2+})$ [12], поэтому искажение структуры при таких замещениях должно быть меньше.

Исходя из полученных данных, SiO_3^{3-} -центры могут быть локализованы и в примеси кварца, и в бритоците. Возможное отнесение сигнала к центру в кварце связано прежде всего с тем, что, по данным РФА, в бритоците имеется небольшая ($\approx 2\%$) примесь кварца. Диапазон изменения значений концентрации SiO_3^{3-} -центров в кварце $10^{15} - 10^{17}$ спин/г [21] позволяет их обнаруживать и в таком количестве примеси. Очевидно, кварц, образованный в результате метамиктного распада бритоцита, должен иметь значительное количество дефектных SiO_3 -тетраэдров, что наблюдалось в фазах оксидов метамиктных цирконов [8].

Вместе с тем, дефектные SiO_3 -тетраэдры могут присутствовать и в структуре бритоцита. В Si-ГАП с частичным замещением $PO_4^{3-} \rightarrow SiO_4^{4-}$ наблюдался парамагнитный центр тетраэдрической симметрии [20]. Если сравнить g -факторы этих центров в кварце [21], исследованном бритоците и Si-ГАП [20], то можно видеть, что значения компонент g_{\perp} практически одинаковы, хотя значения g_{\parallel} несколько возрастают — 1,9992, 2,0012 и 2,0054 соответственно. Поэтому можно предположить, что SiO_3^{3-} -центр находится в структуре бритоцита, а не примесного кварца. Ионизация бритоцита вследствие наличия радиоак-

тивных ионов в его структуре и природного γ -фона будет приводить к захвату вторичных электронов и образованию SiO_3^{3-} -центров. Не исключено, что в изученном образце может иметь место наложение компонент от SiO_3^{3-} -центров в бритоците и примеси кварца.

Выводы. 1. Результаты, полученные с помощью метода ЭПР, показали, что в бритоците ионы Fe^{3+} присутствуют в виде структурной и неструктурной примеси, предположительно в виде парамагнитного Fe_2O_3 .

2. Установлена аномально высокая концентрация SiO_3^{3-} -центров в бритоците. Показано, что эти центры отражают количество дефектных SiO_4 -тетраэдров в его структуре, а центры в примеси кварца вносят небольшой дополнительный вклад.

3. Показано, что в синтетическом Fe-ГАП ионы Fe^{3+} входят в аморфную структуру апатита, наиболее вероятно, в катионных позициях $M(II)$. Кристаллизация наноразмерных частиц апатита приводит к распаду такой структуры на кристаллический апатит с примесными ионами Fe^{3+} , Fe-витлокит и примеси Fe_2O_3 .

4. Применение метода компьютерного моделирования позволило показать, что ионы Fe^{3+} в бритоците и Fe^{2+} , Fe^{3+} в Fe-ГАП (1 ат. ед. Fe) занимают катионные позиции $M(II)$ в треугольнике с вакансией \square_M при наличии координированного иона O^{2-} в колонне. Остальные ионы железа в Fe-ГАП занимают позиции $M(II)$ возле OH-групп. Ионы Fe^{2+} в бритоците занимают позиции $M(Ia)$. Данные компьютерного моделирования подтверждают полученные экспериментальные данные (близкие параметры $F^- - O^- - F^-$ -центров в бритоците и природном апатите, заметный парамагнитный сдвиг ЯМР $MAS\ ^1H$ и отсутствие кислородных центров в Fe-ГАП).

1. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. — М.: Наука, 1972. — 672 с.
2. Галинская Л.Г., Щербак М.Я. Изоморфные замещения и структурные нарушения в апатите по данным электронного парамагнитного резонанса // Физика апатита. — Новосибирск: Наука, 1975. — С. 7—63.
3. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 5. — М.: Мир, 1966. — 408 с.
4. Калініченко А., Возняк Д., Калініченко О. та ін. Електронно-діркові парамагнітні центри у кварці — індикатори умов його утворення // Мінерал. зб. — 2007. — Вип. 1. — С. 39—51.
5. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. — Киев: Наук. думка, 1998. — 298 с.
6. Мельников В.С., Гречановська О.Є., Груба В.В. та ін. Гетерогенність бритоциту Азовського родовища (Східне Приазов'я) // Мінерал. журн. — 2007. — 29, № 3. — С. 14—25.
7. Миняев Р.М. Градиентные линии на многомерных поверхностях потенциальной энергии и механизмы химических реакций // Успехи химии. — 1994. — 63, № 11. — С. 939—961.

8. Моисеев Б.М. Природные радиационные процессы в минералах. — М. : Недра, 1985. — 174 с.
9. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минералов. — Киев : Наук. думка, 1966. — 548 с.
10. Штак А.П., Калинин Е.А., Карбовский В.Л. и др. Парамагнитные центры кислорода в фосфатных соединениях кальция с изоморфными ионами щелочных металлов и лантана // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2004. — 2, № 1. — С. 153—167.
11. Atkinson K.J.W., Grimes R.W., Owens S.L. Simulation of fluorine migration in NiF₂ // Solid State Ionics. — 2002. — 150, No 3—4. — P. 443—448.
12. Chartier A., Meis C., Gale J.D. Computational study of Cs immobilization in the apatites Ca₁₀(PO₄)₆F₂, Ca₄La₆(SiO₄)₆ × F₂ SiO F and Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂ // Phys. Rev. B. — 2001. — 64. — 085110 (9 p.).
13. Haavik C., Stolen S., Hanfland M., Catlow C.R.A. Effect of defect clustering on the high-pressure behavior of wustite. High-pressure X-ray diffraction and lattice energy simulations // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2000. — 2. — P. 5333—5340.
14. Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites // Amer. Miner. — 1989. — 74. — P. 870—876.
15. Huppmann S., Dufner H., Brickmann J. et al. Potential energy function for apatites // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2003. — 5. — P. 635—639.
16. Imbach J., Brunet F., Charpentier T., Virlet J. Synthesis and NMR characterization (¹H and ³¹P MAS) of the fluorine-free hydroxylapatite-britholite-(Y) series // Amer. Miner. — 2002. — 8, No 7. — P. 947—957.
17. Jiang M., Terra J., Rossi A.M. et al. Fe²⁺/Fe³⁺ substitution in hydroxyapatite : Theory and experiment // Phys. Rev. B. — 2002. — 66. — 224107 (15 p.).
18. Nam K., Gao J., York D.M. An efficient linear-scaling Ewald method for long-range electrostatic interaction in combined QM/MM calculations // J. Chem. Theory Comput. — 2005. — 1, No 1. — P. 2—13.
19. Oberti R., Ottolini L., Della Ventura G., Parodi G.C. On the symmetry and crystal chemistry of britholite : New structural and microanalytical data // Amer. Miner. — 2001. — 86, No 9. — P. 1066—1075.
20. Pietak A.M., Reid J.W., Sayer M. Electron spin resonance in silicon substituted apatite and tricalcium phosphate // Biomaterials. — 2005. — 26, No 18. — P. 3819—3830.
21. Toyoda S., Ikeya M. Thermal stabilities of paramagnetic defects and impurity centers in quartz : Basis for ESR dating of thermal history // Geochem. J. — 1991. — 25, No 3. — P. 437—445.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования

Поступила 25.02.2010

им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев

Ин-т металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев

Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Розподіл домішкових іонів заліза і електронно-діркові центри у бритолїті та штучному Fe-гідроксилапатиті (Fe-ГАП, 1 ат. од. Fe), прогрітих в інтервалі температур $T = 200\text{—}1000\text{ }^\circ\text{C}$ досліджено за допомогою методів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), ядерного магнітного резонансу (ЯМР MAS) на ядрах ¹H і ³¹P, рентгенофазового аналізу (РФА) і комп'ютерного моделювання. Завдяки застосуванню методу ЕПР показано, що у бритолїті та Fe-ГАП іони Fe³⁺ присутні в апатитовій структурі і неструктурних домішках — Fe₂O₃ і Fe-вітлокїті. Встановлено, що у бритолїті та природному апатиті параметри F⁻—O⁻—F⁻-центрів подібні. Показано, що висока концентрація SiO₃³⁻-центрів у бритолїті відображає кількість дефектних SiO₄-тетраєдрів у його структурі. Методом ЯМР MAS ¹H встановлено, що значна частина іонів заліза в Fe-ГАП знаходиться в катіонних позиціях M(II) біля OH-груп. За даними комп'ютерного моделювання, іони Fe³⁺ в бритолїті, Fe²⁺ і Fe³⁺ в Fe-ГАП займають позиції M(II) поряд з катіонною вакансією □_M при координованому іоні O²⁻ в колоні, іони Fe²⁺ в бритолїті — катіонні позиції M(Ia), решта іонів заліза в Fe-ГАП — позиції M(II) біля OH-груп.

SUMMARY. The distribution of impurity Fe²⁺, Fe³⁺ ions and electron-hole centers in britholite from the Azov deposit (Ukraine) and synthesized Fe-hydroxylapatite (Fe-HAP, 1 apfu Fe) heated in the temperature range $T = 200\text{—}1000\text{ }^\circ\text{C}$ have been investigated by the methods of electron paramagnetic resonance (EPR), nuclear magnetic resonance (NMR MAS) on the nuclei of ¹H and ³¹P, X-ray diffraction analyses and computer simulation. The X-ray diffraction analysis indicates a noticeable amount of bastnaesite and quartz as impurity in addition to the main phase in natural britholite. The synthesized Fe-HAP has amorphous apatite structure, which is decomposed into HAP and Fe-bearing whitlockite with well-ordered structures as a result of heating at 700 °C.

The EPR spectra of britholite and Fe-HAP heated at 200—1000 °C show the broad bands with practically the same widths and g-factors ($g \approx 2.0$). These bands were assigned to Fe³⁺ ions in nonstructural impurities Fe₂O₃ and in a new Fe-whitlockite phase formed in these structures and Fe-HAP, respectively, by heating. The narrow axial components in the EPR spectra of britholite ($g_{\parallel} = 2.35$, $g_{\perp} = 1.93$) and Fe-HAP heated at 700 °C ($g_{\parallel} = 2.45$, $g_{\perp} = 1.90$) were attributed to Fe³⁺ ions in apatite structure. The britholite heating up to 850 °C does not influence the axial component parameters. This indicates that the local symmetry in britholite, at least near Fe³⁺ ions, remains the same. In contrast to this, the axial component appears in the EPR spectra of Fe-HAP heated at 700 °C that suggests the well ordering of crystal structure results to improve the local symmetry.

The EPR spectra of britholite show other narrow components, which were assigned to the $F^-—O^-—F^-$ -centers ($g_{\parallel} = 2.0$, $g_{\perp} = 2.0545$) and the SiO_3^{3-} -centers ($g_{\parallel} = 2.0012$, $g_{\perp} = 1.9990$). The parameters of the electron-hole centers in britholite slightly differ from those of analogous centers in natural apatite and quartz, respectively. The thermal stability of the $F^-—O^-—F^-$ -centers in britholite is about 100 °C lower than that in natural apatite. The efficiency of thermal activation of the SiO_3^{3-} -center in britholite at 300 °C is one order lower than in natural apatite. The high concentration of SiO_3^{3-} -centers in britholite is established to indicate the amount of defect SiO_4 -tetrahedrons in the structure.

The NMR *MAS* 1H band in the Fe-HAP spectra demonstrate the noticeable paramagnetic shift ($\delta = -0.03$ pp for Fe-HAP heated at 700 °C). The main part of hydroxyl protons is not included in the resonance at higher frequencies: the paramagnetic contribution to the 1H band width is 8.75 kHz. This suggests that the main amount of iron ions in the Fe-HAP are ordered at the $M(II)$ sites near the OH-groups. The paramagnetic shifts of 1H and ^{31}P bands to the lower magnetic field with increase of Fe-HAP heating temperature confirm improving local symmetry at heating. The computer simulation indicates that Fe^{3+} ions in britholite and Fe^{2+} , Fe^{3+} ions in Fe-HAP are ordered at $M(II)$ sites near cationic vacancies \square_M and coordinated O^{2-} ions in columns, Fe^{2+} ions in britholite — at $M(Ia)$ sites, the rest of iron ions in Fe-HAP — at $M(II)$ sites near OH-groups.