

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.065>

УДК 548.32 : 549.753.1 : 543.429.23

**Е.А. Калиниченко, А.Б. Брик, Е.А. Ильченко,
А.М. Калиниченко, Т.Г. Калиниченко**

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: mail7comp@gmail.com, abrik.igmr@gmail.com

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В АПАТИТАХ ИЗ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ЧЕРНИГОВСКОЙ ЗОНЫ РАЗЛОМОВ ПРИАЗОВСКОГО БЛОКА УКРАИНСКОГО ЩИТА ПО ДАННЫМ ЯМР И ИКС

Проведено исследование фторапатитов (FAP) из сиенитов (FAP^s) и карбонатитов с примесью доломита (FAP^{cd}) и пироксенов (FAP^c) Черниговской зоны разломов Приазовского блока Украинского щита с применением методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹H, ¹⁹F и ³¹P, инфракрасной спектроскопии (ИКС), FAP^s и FAP^c, — рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Установлен ряд особенностей структуры и изоморфизма F → OH исследованных FAP. В структуру всех образцов внедрены OH-группы, в основном, "изолированные" в окружении ионов F, молекулы H₂O_{str} в вакансиях структуры, CO₃-группы, преимущественно, В-типа, примеси REE, Sr, Mn и Fe и, возможно, ионы F_x вне каналов (≤0,02 apfu). Исследованные апатиты различаются содержанием и, частично, составом изоморфных примесей. В апатитах из карбонатитов присутствуют микровключения воды, в FAP^s и FAP^c — кластеры OH...Cl. В FAP^{cd} наиболее высокое содержание воды в разных формах (0,33 wt % OH-групп, по 0,07 wt % молекул H₂O_{str} и воды в газовой-жидких включениях, по данным ЯМР ¹H) и CO₃-групп. В FAP^s и FAP^c содержание OH- и CO₃-групп и молекул H₂O_{str} заметно ниже. Сопоставление полученных данных показало, что часть OH-групп и молекул H₂O_{str} не проявляется в спектрах ЯМР ¹H из-за наличия в образцах парамагнитных примесей Mn, ряда REE и, возможно, Fe. Наиболее упорядочена структура FAP^c с самым низким содержанием OH- и CO₃-групп. Предполагается, что кристаллизация исследованных апатитов происходила при относительно высоких значениях *PT* параметров.

Ключевые слова: фторапатит, изоморфизм, ядерный магнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия.

Введение. Для апатитов Ca₁₀(PO₄)₆X₂ (X = F, OH, Cl) разного происхождения характерны изоморфные замещения во всех структурных позициях [2, 3, 5—8, 10—14, 16—25 и др.]. В природе наиболее распространены фторапатиты (FAP), в каналах которых преобладают ионы X = F, возможны замещения F → OH, Cl и др., и карбонатфторапатиты (CFAP) — с замещениями PO₄³⁻ → CO₃²⁻ (В-типа) и, в меньшей степени — F → CO₃²⁻ (А-типа) [11, 17, 19, 21—25]. В CFAP В-типа могут быть внедрены ионы F в позициях вне каналов ("избыточные" ионы F_x) [17, 25]. Для карбонатапатитов характерно вхождение молекул воды в структурные

позиции (H₂O_{str}) возле CO₃-групп в каналах или вне каналов при замещениях А- и В-типов соответственно [2, 6, 7, 17]. Такие молекулы стабилизируют дефектную структуру. Структурные особенности апатитов отражают генезис пород [10, 11, 19, 21, 22].

Заметные изменения структуры апатита с изоморфными замещениями, в частности, дегидратация, дегидроксидация и разрушение CO₃-групп, начинаются при температуре около *T* = 600 °C [23]. Закономерности этих процессов зависят от химического состава и структуры, но, в общем, термоустойчивость FAP выше, чем гидроксипатита (HAP).

Закономерности и механизмы изоморфных замещений в апатитах длительное время исследуют различными методами, в том числе, ядер-

© Е.А. КАЛИНИЧЕНКО, А.Б. БРИК, Е.А. ИЛЬЧЕНКО,
А.М. КАЛИНИЧЕНКО, Т.Г. КАЛИНИЧЕНКО, 2018

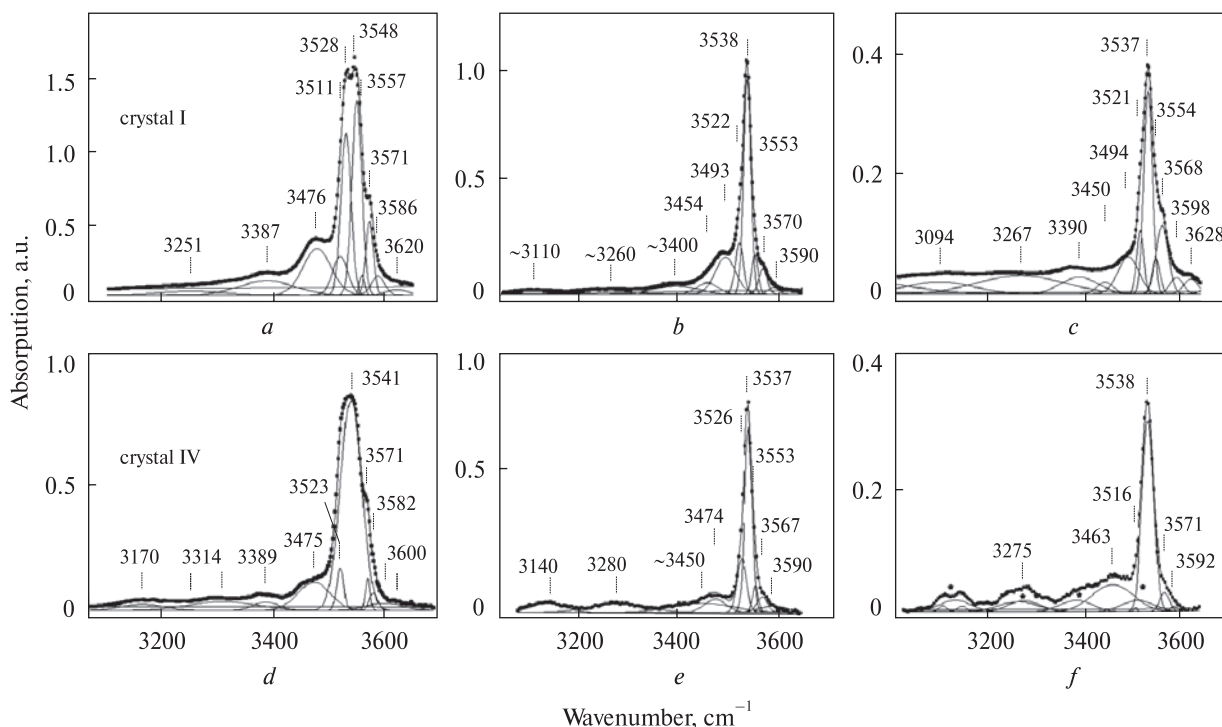


Рис. 1. ИК-спектры в поляризации $E||c$ в области валентных колебаний O–H разных исходных (a, b, c) и отожженных при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (d, e, f) кристаллов (табл. 2): FAp^{cd} (a, d), FAp^{s} (b, e) и FAp^{c} (c, f). Символ * (f) обозначает интерференционные полосы

Fig. 1. FTIR spectra in $E||c$ polarization of the OH-stretching region of different original (a, b, c) and annealed at $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (d, e, f) crystals (Table 2) of FAp^{cd} (a, d), FAp^{s} (b, e) and FAp^{c} (c, f). The asterisk (f) marks the interference bands

ного магнитного резонанса (ЯМР) [2, 5–8, 11, 17–19, 24, 25 и др.] и инфракрасной спектроскопии (ИКС) [2, 6, 7, 10–12, 14, 16–22, 25 и др.]. Типы и распределение анионов в каналах, изоморфные замещения существенно влияют на структурные особенности апатитов. Это отражается в параметрах характерных сигналов в спектрах ЯМР и ИКС.

Методы ЯМР (^1H , ^{19}F , ^{31}P и др.) значительно расширяют возможности исследования особенностей структуры апатита с изоморфными замещениями. Замещения $\text{OH} \rightarrow \text{F}, \text{Cl}, \text{CO}_3^{2-}$ в HAp приводят к высокочастотному смещению сигнала ЯМР ^1H от OH -групп в спектрах, зарегистрированных в режиме *magic angle spinning* (MAS) [17, 18]. Такое смещение сигнала MAS ЯМР ^1H отражает и более прочную, по сравнению с объемной водой, фиксацию молекул H_2O в структуре [17, 24]. Ширина линии MAS ЯМР ^{31}P ($\Delta\nu_{1/2}^{\text{P}}$) отражает степень упорядоченности структуры в целом — соответствие идеальной структуре апатита. Для стехиометрических FAp и HAp с высокоупорядоченной структурой характерен сигнал шириной $\Delta\nu_{1/2}^{\text{P}} \sim 1\text{ ppm}$ [6, 7, 17, 24].

В ИК-спектрах CFAp с замещениями в каналах $\text{F} \rightarrow \text{OH}$ (CFHAp) и в позициях M2 наблюдается смещение и увеличение количества полос колебаний ионов OH , CO_3^{2-} и молекул H_2O в структуре, относительно HAp и CHAp [10–12, 14, 17, 21]. Положение полос молекул H_2O зависит от их участия в водородных (H -) связях и ближайшего окружения [9, 11, 17, 20]. Параметры полос CO_3 -групп в апатитах определяются типом карбонатного замещения и особенностями его локализации в структуре [11, 14, 22].

Многие особенности изоморфизма в апатитах остаются неясными, несмотря на большой объем данных о закономерностях внедрения широкого ряда примесных ионов в апатитах разного происхождения, состава и структуры. Недостаточно изучены формы вхождения молекул H_2O , углерода, характер распределения и локализация ионов F и OH в CFAp с низкой степенью замещения $\text{F} \rightarrow \text{OH}$ и влияние на эти закономерности химического состава апатита и генезиса пород, содержащих апатит. Дискуссионными остаются закономерности внедрения "избыточных" ионов F_x вне каналов [17, 25].

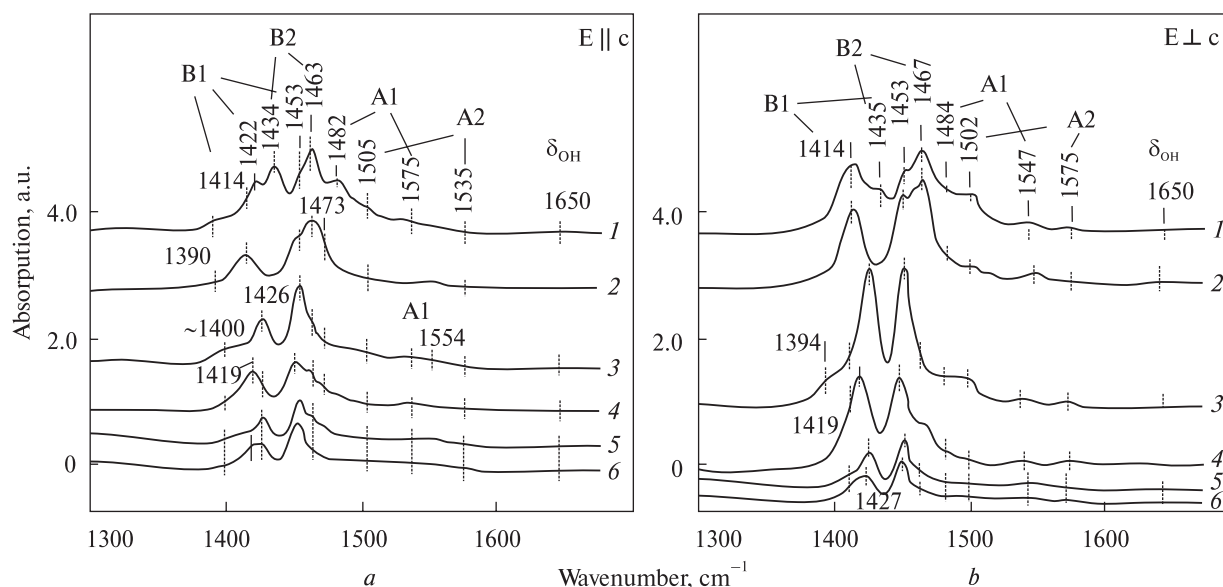


Рис. 2. Поляризованные ИК-спектры в области $\nu_3(\text{CO}_3)$ и $\delta_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$ разных исходных (1, 3, 5) и отожженных при $T = 1000^\circ\text{C}$ (2, 4, 6) кристаллов FAp^{cd} (1, 2), FAp^{s} (3, 4) и FAp^{c} (5, 6) в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (a) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (b). Соотношение полос указано сверху над частотой

Fig. 2. The polarized FTIR spectra of $\nu_3 \text{CO}_3$ stretching and $\delta_{\text{OH}} \text{H}_2\text{O}$ bending bands of different original (1, 3, 5) and annealed at $T = 1000^\circ\text{C}$ (2, 4, 6) crystals of FAp^{cd} (1, 2), FAp^{s} (3, 4) and FAp^{c} (5, 6) at $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (a) and $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (b). The band assignments are indicated above the wavenumber

Цель данной работы: установление характера изоморфизма $\text{F} \rightarrow \text{OH}$ в FAp из магматических пород карбонатитового Черниговского комплекса Украинского щита (УЩ) на основе данных о формах вхождения молекул H_2O и CO_2 и локальном окружении ионов F и OH в структуре образцов, с помощью методов ЯМР и ИКС.

Объекты исследования. Были изучены апатиты из магматических пород Черниговской зоны разломов Приазовского блока УЩ: доломитового карбонатита, скв. 743 (FAp^{cd}), сиенита, скв. 740 (FAp^{s}) и карбонатита с небольшой примесью пироксенов на контакте с сиенитом, скв. 241 (FAp^{c}) — образцы 14, 23 и 29 в [5], соответственно. Все исследованные образцы

представляют собой CFAp с примесью OH -групп. Для апатитов из этих пород характерны сниженное содержание F ($\approx 3 \text{ wt } \%$), карбонатные замещения ($\approx 1 \text{ wt } \% \text{CO}_2$) и разная степень замещений $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr, REE, Mn, Fe}$ и др. [3, 5].

Методы исследования. Исследовали образцы природные и после последовательного прогрева в течение 1 часа в температурном диапазоне $T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$ с шагом $\Delta T = 100^\circ\text{C}$. Исследования образцов выполнены при комнатной температуре сначала методами ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{31}P , затем — ИКС и рентгенфлуоресцентного анализа (РФА).

Спектры ЯМР регистрировали на поликристаллической фракции 0,1 мм образца ($\approx 1 \text{ г}$) по

Таблица 1. Химический состав ($\pm 0,01 \text{ wt } \%$) FAp^{s} и FAp^{c} по данным РФА

Table 1. XRF analysis ($\pm 0.01 \text{ wt } \%$) for FAp^{s} and FAp^{c}

Sample	CaO	Na ₂ O	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO	K ₂ O	CuO	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃ /S	SiO ₂
FAp^{s}	52.19	0.12	0.19	0.05	0.10	0.98	0.09	0.01	0.03	0.04	39.12	0.03/*	0.78
FAp^{c}	53.20	0.20	0.57	0.02	0.20	0.50	0.39	0.04	0.03	0.05	39.11	*/0.45	1.55
Sample	Al ₂ O ₃	WO ₃	F	Cl	Br	ΣREE	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Total
FAp^{s}	0.08	0.01	2.28	0.02	<0.001	1.87	0.32	0.92	0.10	0.46	0.04	<0.01	98.00
FAp^{c}	0.37	0.02	1.59	0.06	0.03	0.23	0.01	0.09	<0.007	0.08	0.01	0.02	98.70

Примечание. * — не измеряли.

Note. * — not measured.

одноимпульсной программе *SP* на ЯМР-спектрометре с Фурье-преобразованием *AVANCE 400 (Bruker)* в стационарном режиме (без вращения образцов) и в режиме *MAS* — при частоте вращения образцов $\nu_0 = 5$ и 10 кГц. Химические сдвиги δ^H сигналов ЯМР 1H измеряли относительно сигнала от тетраметилсилана. Спектры *MAS* ЯМР ^{19}F и ^{31}P регистрировали

при тех же параметрах магнитного поля. При такой методике величина δ^F компоненты от ионов F во фрагментах структуры *FAp* в полученных спектрах совпадает с таковой, измеренной относительно $CFCl_3$ [24]. Разделение спектров на компоненты осуществлено в программе *TOPSPIN*. Ширину линии $\Delta\nu_{1/2}$ определяли на полувысоте. Методики исследования

Таблица 2. Частота ν и интегральная интенсивность I_ν основных полос поглощения 1 в диапазоне $2900\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ в и отожженных ($T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$) образцов 2

Table 2. Frequency ν and integrated intensity I_ν of the major adsorption bands 1 in the $2900\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ spectral range for ($T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$) samples 2

Assignment	Samples											
	FAp ^{cd}								FAp ^s			
	Original				T				Original		T	
	I ²		II		III		IV		V		VI	
	ν	I_ν	ν	I_ν	ν	I_ν	ν	I_ν	ν	I_ν	ν	I_ν
	cm ⁻¹	arb. un.	cm ⁻¹	arb. un.	cm ⁻¹	arb. un.	cm ⁻¹	arb. un.	cm ⁻¹	arb. un.	cm ⁻¹	arb. un.
H ₂ O molecules: $\Delta_{FWHM} = 80\text{--}330\text{ cm}^{-1}$												
H ₂ O _{str}	3140 _⊥ ³	1.6	3140 _⊥	4.3	3132 _∥	1.4	3175	2.3	~3110	3.6	~3120	3.5
	3251 _∥	3.4	3274 _∥	1.4	3308 _⊥	1.9	3314 _∥	5.3	~3260	2.1	3280	4.4
	~3390	11.6	3386	4.3	3390	6.3	3389	1.8	—	—	—	—
	3460 _⊥	4.1	3413 _⊥	13.6	—	—	3463 _⊥	3.0	~3430	5.3	~3425	12.1
	—	—	—	—	—	—	3655 _⊥	0.5	—	—	—	—
OH-groups: $\Delta_{FWHM} = 12\text{--}70\text{ cm}^{-1}$												
REE – OH _F	3476 _∥	19.9	3471 _⊥	3.7	3460 _⊥	0.1	3475 _∥	8.1	3456 _∥	2.2	3474	2.4
OH _{Cl}	—	—	—	—	—	—	—	—	3465 _⊥	0.3	—	—
Mg – OH _F (?) ⁴	3511 _∥	8.9	3511 _⊥ ,	9.3	3526 _∥	1.7	3523 _∥	2.8	3522	14.5	3526	9.2
Mn – OH _F												
Fe – OH _F (?) ⁴	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OH _F	3528 _∥ ⁵	25.3	3538 _∥	54.5	3541	14.9	3541	39.8	3538	25.0	3537	9.4
	3546 _∥ ⁵	29.6										
Sr – OH _F	3557	1.5	3545 _∥	8.8	—	—	—	—	3553 _∥	2.4	3553	0.4
			3551 _⊥	6.3								
OH _{OH}	3571 _∥	8.5	3571	11.7	3572 _∥	0.8	3574 _∥	2.0	3568 _∥	2.4	3567	1.0
									3578 _⊥	1.4		
Sr – OH _{OH}	3586	3.8	3586 _⊥	1.1	3586 _∥	1.3	3582 _∥	1.4	3584 _∥	1.1	3590	1.5
OH _{surf}	3620	1.6	—	—	—	—	3600	2.3	—	—	—	—

Примечание. ¹ — $I_\nu = I_\nu^\parallel + I_\nu^\perp$ — суммарная интенсивность полосы ν в поляризациях $E\parallel c$ и $E\perp c$, точность цифрами обозначены разные исходные и отожженные кристаллы одного образца; ³ — поляризация (\parallel или \perp) ука $E\parallel c$ или $E\perp c$, соответственно; ⁴ — предположительно; ⁵ — дублет.

Note. ¹ — $I_\nu = I_\nu^\parallel + I_\nu^\perp$ — the sum of the ν band intensities in $E\parallel c$ and $E\perp c$ polarizations, the fitting accuracy designate the different original and annealed crystals of the same sample, ³ — the polarization (\parallel or \perp) is indicated for the ⁴ — presumably; ⁵ — doublet.

апатита методами стационарных ЯМР ^1H и ^{31}P описаны в [6].

ИК-спектры регистрировали на спектрометре с Фурье-преобразованием *Nicolet 6700* с Фурье-микроскопом *Nicolet Continium Infrared Microscope (Thermo Fisher Scientific)* в ЦККНП "СЕММА" при Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины (анали-

ИК-спектрах некоторых кристаллов исходных

FTIR spectra of some crystals of original and annealed

Samples				Ref.
FAP ^c				
Original		T		
VII		VIII		
v	I _v	v	I _v	
cm ⁻¹	arb. un.	cm ⁻¹	arb.un.	
2903	6.7	3101	0.2	[9, 20]
~3100	7.8	—	—	
~3260	9.9	~3250	3.3	
~3390	9.3	~3366 _⊥	6.6	
—	—	3463	5.0	[21]
3632 _⊥	1.9	3625 _⊥	2.6	
3450	0.8	3471	1.1	[21]
3482 _⊥	3.0	3479 _⊥	2.5	
3494	4.0	—	—	[16, 21]
3520	2.0	3516	0.1	[21]
		3524 _⊥	0.8	
3537	13.3	3537	15.1	[10—12, 20, 21]
3554	2.8	—	—	[21]
3568	3.6	3572	0.8	[11, 12, 20, 21]
3579 _⊥	1.5			
3598	0.8	~3586	0.8	[21]
~3645	1.3	—	—	[9]

разложения $R^2 = 0,99$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$), $0,93$ — $0,99$ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$); ² — римскими знаками для полос, наблюдающихся в одной поляризации

$R^2 = 0,99$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$), $0,93$ — $0,99$ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$), ² — the Roman numerals bands observed at the single $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ or $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ polarization, respectively;

тик В.В. Гаращенко) в режиме: 100 сканирование, разрешение 4 см^{-1} , детектор МСТ/А с охлаждением жидким азотом, предварительный разделитель из КВг. Для ИК-спектров таблеток образцов использован диапазон 650 — 4000 см^{-1} . Таблетки готовили по стандартной методике: $0,7$ и 2 мг образца на 150 мг КВг для полного спектра и диапазонов колебаний OH - и CO_3 -групп, соответственно. Для исключения влияния воды, адсорбируемой КВг из воздуха, в диапазоне 3000 — 4000 см^{-1} регистрировали спектры суспензии образцов, растертых в вазелиновом масле. Спектры мелких ($\leq 20 \text{ мкм}$) монокристаллов получали в диапазоне 1200 — 4000 см^{-1} без поляризатора и с использованием решетки-поляризатора РПИ-3 (180 штрихов/мм) на фторопласте (ЛОМО).

Спектры нормированы к одной толщине кристалла (к одной навеске и одинаковой толщине слоя для таблеток и суспензии) по полосе 2082 см^{-1} двухфонного колебания иона PO_4^{3-} в спектре FAP^{cd}. Разложение кривых на гауссовы составляющие выполняли в программе *PeakFit v4.11*. Ширину линии Δ_{FWHM} определяли на полувысоте. Содержания OH -групп, молекул H_2O и ионов CO_3^{2-} в образце определяли в условных единицах (усл. ед.) пропорционально суммарной интегральной интенсивности соответствующих полос в спектрах в обеих поляризациях [14, 15, 21].

Сопоставление всех типов полученных ИК-спектров подтверждает корректность использования результатов, усредненных для нескольких отдельных монокристаллов.

РФА состава FAP^c и FAP^s выполнен на спектрометре *Thermo Scientific™ WDXRFARL Optim'X* (анод Rh, 50 Вт , кристаллы: LiF200, PET, AX06; детекторы: пропорциональный счетчик, сцинтилляционный детектор). Образцы исследовали по нестандартной методике как неизвестные материалы, используя программу *Thermo Scientific™ UniQuant*. Таблетки-излучатели готовили по стандартной методике: 1 г образца и 6 г борной кислоты спрессовывали в таблетку под давлением 400 кг/см^2 .

Образец FAP^{cd} не анализировали вследствие недостатка материала.

Содержание (wt %) OH -групп (U_{OH}) и молекулярной воды во включениях (U_{inc}) и в структурных позициях (U_{str}) в природном FAP^{cd} определяли по данным ЯМР ^1H , по методике, приведенной в [6]. Содержание (wt %) OH -групп (Q_{OH}) и молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ (Q_{str}) в этом апа-

тите было уточнено, с использованием данных ИКС. Содержание разных форм воды в остальных образцах определяли, исходя из таковых в природном FAp^{cd} и данных ИКС и MAS ЯМР ¹H. Далее использованы обозначения: W_Z , $[Z]$ и $|Z|$ — содержание разных типов ионов или молекул, обозначаемых Z , в wt % (при $Z = \text{OH}$ — в пересчете на H₂O), arfu и mol/g, соответственно, U и Q — содержание (wt %) разных форм воды в образце по данным ЯМР ¹H и ИКС, соответственно.

Экспериментальные результаты. Данные РФА. Химический состав образцов FAp^s и FAp^c приведен в табл. 1. В исследованных образцах обнаружены примеси ряда элементов, в заметных количествах присутствуют LREE, Sr, Mg, Na, Fe, Cl. Содержание С и N не определяли.

Данные ИКС. ИК-спектры всех образцов соответствуют спектрам CFAp [11, 14, 17]. Во всех спектрах наблюдаются практически идентичные полосы внутренних колебаний PO₄-тетраэдров (диапазон частот не приведен) [10, 11, 14] и более слабые полосы OH-групп, молекул H₂O и плоских CO₃²⁻-групп (рис. 1, 2). Все кривые поглощения в диапазоне валентных колебаний (ν_{OH}) OH-групп и молекул H₂O представляют собой суперпозицию 8–12 гауссовых компонент (рис. 1, a–c). Дихроизм полос поглощения ионов OH и CO₃²⁻ в поляризованных ИК-спектрах мелких кристаллов (рис. 1, 2) свидетельствует об их изоморфном вхождении в

структуру апатита. Полосы валентных колебаний Si–O и S–O ионов SiO₄⁴⁻ и SO₄²⁻ в позициях PO₄-тетраэдров [10] не обнаружены.

Основные полосы в диапазоне колебаний ν_{OH} для ряда разных исходных и отожженных кристаллов образцов приведены в табл. 2. Эти данные отражают основные разновидности полученных спектров. Их интерпретация дана в соответствии с работами [9–12, 16, 20, 21]. Спектры разных кристаллов каждого образца немного различаются. В спектрах FAp^s и FAp^c наблюдали небольшие вариации интенсивности отдельных полос, в спектрах кристаллов FAp^{cd} разное количество полос, связанное с расщеплением некоторых из них.

Узкие ($\Delta_{\text{FWHM}} = 15–70 \text{ cm}^{-1}$) полосы (рис. 1, a–c, табл. 2) характерны для OH-групп в апатитах с изоморфными замещениями [9–12, 14, 16, 20, 21]. Большинство полос поляризовано параллельно гексагональной оси (табл. 2, 3). Это указывает на ориентацию OH-групп почти параллельно этой оси. Слабые полосы в поляризации $E \perp c$ (табл. 2, на рисунках не показаны) связаны с небольшими отклонениями OH-групп от оси c .

Широкие ($\Delta_{\text{FWHM}} = 80–330 \text{ cm}^{-1}$) полосы обусловлены структурно-связанными молекулами H₂O [9, 11, 20, 21]. Во всех спектрах около 1650 cm^{-1} (рис. 2) наблюдается слабая полоса деформационных колебаний молекул воды $\delta_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$ [9, 11, 17].

Таблица 3. Средняя интегральная интенсивность¹ полос валентных колебаний ν_{OH} в диапазоне 2900–3650 cm^{-1} в ИК-спектрах исходных и отожженных ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) образцов
Table 3. The average integrated intensity¹ of the ν_{OH} stretching bands in the 2900–3650 cm^{-1} range in the FTIR spectra of the original and annealed ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) samples

Original samples									Original and annealed samples							
Sample	Band intensity I_v								Sample	Total intensity						
	OH _{Cl}	M2 – OH _F						M2 – OH _{OH}		OH		H ₂ O		$\Sigma_{\text{OH}} + \Sigma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Sigma_{\text{OH}}/\Sigma_{\text{H}_2\text{O}}$	
		REE	Mg (?)	Mn	Ca	Sr	Ca	Sr		\parallel/\perp ²	Σ_{OH} ³	\parallel/\perp	$\Sigma_{\text{H}_2\text{O}}$			
		arb. un.								rel.un.	arb. un.	rel.un.	arb. un.		rel.un.	
FAp ^{cd}	—	22.1	2.5	10.9	52.3	4.7	9.8	3.2	origin	5.0	105.5	2.1	48.3	153.8	2.2	
									T	2.8	45.6	0.8	27.3	72.8	1.6	
FAp ^s	7.1	0.7	2.1	2.6	20.0	2.8	3.0	0.3	origin	2.9	36.8	1.0	28.7	65.5	1.3	
									T	3.4	23.8	1.2	27.6	51.5	0.7	
FAp ^c	3.0	2.4	0.5	3.5	10.2	1.3	3.6	0.9	origin	1.2	21.2	1.3	30.6	51.8	0.7	
									T	2.4	19.8	0.6	17.1	36.9	1.2	

Примечание. ¹ — по всем исследованным кристаллам (2 или 3) каждого образца, ² — $\parallel = \Sigma_{\parallel}$ и $\perp = \Sigma_{\perp}$ — суммарные интегральные интенсивности полос в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$, соответственно; ³ — $\Sigma = \Sigma_{\parallel} + \Sigma_{\perp}$.

Note. ¹ — over all researched crystals (2 or 3) of each sample, ² — $\parallel = \Sigma_{\parallel}$ and $\perp = \Sigma_{\perp}$ — the total integrated intensities of the bands at the polarizations $E \parallel c$ and $E \perp c$, respectively; ³ — $\Sigma = \Sigma_{\parallel} + \Sigma_{\perp}$.

Полоса около 3540 см^{-1} , наиболее интенсивная в спектрах FAr^s и FAr^c и некоторых кристаллов FAr^{cd} (табл. 3), связана с группами OH_F (во фрагментах $F_n - \text{OH}\cdots F_n$) [10–12, 20, 21]. В спектрах некоторых кристаллов FAr^{cd} эта полоса расщепляется на дублет 3528 и 3548 см^{-1} с полосами приблизительно одинаковой интенсивности и центром около 3537 см^{-1} (кристалл I на рис. 1, *a*, табл. 2). Подобный дублет, причина появления которого неясна, обнаружен в спектрах кристаллов FAr ряда щелочных пород.

Во всех спектрах присутствуют менее интенсивные полосы в диапазонах $3450\text{--}3485$, $3519\text{--}3528$ и $3551\text{--}3557\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, *a–c*, табл. 2, 3). Эти полосы характерны для групп OH_F возле ионов REE, Mn и Sr, соответственно, в позициях M2 [21]. Уширение полос REE2 – OH_F ($\Delta_{\text{FWHM}} \sim 70\text{ см}^{-1}$) обусловлено различиями кристаллохимических параметров разных типов ионов REE, присутствующих, по меньшей мере, в FAr^s и FAr^c (табл. 1). В спектрах некоторых кристаллов всех образцов наблюдаются слабые полосы около 3510 см^{-1} (рис. 1, *a*, табл. 2, 3). Эти полосы могут быть связаны с группами $\text{Mg}_2 - \text{OH}_F$, поскольку FAr^s и FAr^c содержат Mg (табл. 1).

Для всех образцов характерны полосы около 3570 и 3590 см^{-1} (рис. 1, *a–c*, табл. 2, 3), связанные с группами OH_{OH} во фрагментах $\text{OH}\cdots(\text{OH})_n$ возле ионов Ca и Sr, соответственно, в структурных позициях M2 [11, 12, 14, 20, 21]. Интенсивность полос OH_{OH} существенно ниже, чем полос OH_F , и снижается в ряду $\text{FAr}^{cd} > \text{FAr}^c > \text{FAr}^s$.

Группы OH_F составляют около 88, 70 и 65 %, группы OH_{OH} — около 12, 10 и 21 % от содержания OH-групп в FAr^{cd} , FAr^s и FAr^c , соответственно (табл. 3).

В спектрах FAr^s и FAr^c около 3500 см^{-1} наблюдается полоса OH_{Cl} (рис. 1, *b, c*, табл. 2), связанная с OH-группами во фрагментах $\text{OH}\cdots\text{Cl}$ [16, 21]. Такие OH-группы составляют около 20 и 14 % от содержания OH-групп в FAr^s и FAr^c , соответственно (табл. 3).

Поглощение в диапазоне $3600\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ в спектрах ряда кристаллов FAr^{cd} и FAr^c (рис. 1, *a, c*, табл. 2) может быть обусловлено группами OH_{surf} на поверхности апатита [9].

Наиболее высокое содержание OH-групп и структурной воды в FAr^{cd} (табл. 3). Преимущественный вклад в поглощение в спектрах FAr^{cd} и FAr^s обусловлен OH-группами, в спектрах FAr^c — молекулами H_2O .

В спектрах всех образцов после отжига сохраняется ряд широких существенно ослабленных полос структурно-связанных молекул H_2O (рис. 1, *d–f*, табл. 2, 3). В спектрах некоторых кристаллов (в основном, при $E \perp c$) усиливаются (FAr^c) и/или появляются новые (FAr^{cd}) полосы молекул H_2O (табл. 2), которые могли быть захвачены поверхностью мелких кристаллов после отжига при их последующем хранении на воздухе.

Отжиг приводит к изменению параметров всех полос (рис. 1, табл. 2). После отжига в спектрах всех кристаллов FAr^{cd} наблюдается одна полоса OH_F около 3540 см^{-1} (рис. 1, *d*, табл. 2), содержание OH-групп и молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ снижается вдвое. Отжиг FAr^s приводит к разрушению около 30 % OH-групп, но незначительно влияет на OH-группы в кластерах $\text{OH}_F - \text{REE}_2$ и $\text{OH}_{\text{OH}} - \text{Sr}_2$ и структурно-связанные молекулы H_2O . Незначительное повышение интенсивности полосы $\nu_{\text{OH}_{\text{OH}}-\text{Sr}_2}$ после отжига FAr^s (табл. 2), наиболее вероятно, связано с небольшими различиями между разными исходным (V) и отожженным (VI) кристаллами. В FAr^c OH-группы термостабильны, но при отжиге удаляется около 30 % структурной воды.

Во всех спектрах в области либрационных колебаний γ_{OH} (в таблицах и на рисунках не приведены) наблюдается ряд полос. Наиболее интенсивные из них — около 746 ($E \perp c$) и $724\text{--}727\text{ см}^{-1}$ ($E \parallel c$) — связаны с группами OH_F во фрагментах $(F)_n F - \text{OH}\cdots F(F)_n$ и $F\cdots\text{HO}:\text{OH}\cdots F$, соответственно [12]. Кроме того, присутствуют слабые полосы около 680 см^{-1} и в диапазоне $660\text{--}632\text{ см}^{-1}$, характерные для центральных OH-групп во фрагментах $F(\text{HO})_n$, $\text{HO}:\text{OH}(\text{OH})_n F$ и групп OH_{OH} в цепочках $(\text{OH})_n$, соответственно [12].

Полоса около 797 см^{-1} в спектрах FAr^s и FAr^c связана с группами OH_{Cl} [16].

Во всех спектрах в диапазонах $1350\text{--}1600$ и $860\text{--}890\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы карбонатных групп, обусловленные валентными колебаниями $\nu_3(\text{CO}_3)$ (рис. 2) и внеплоскостными деформационными колебаниями $\nu_2(\text{CO}_3)$, соответственно (диапазон частот не приведен) [11, 22].

Параметры полос свидетельствуют о внедрении CO_3 -групп преимущественно в позиции PO_4 -тетраэдров (замещения типов B1 и B2) и, в меньшей степени, — в каналы (замещения типов A1 и A2).

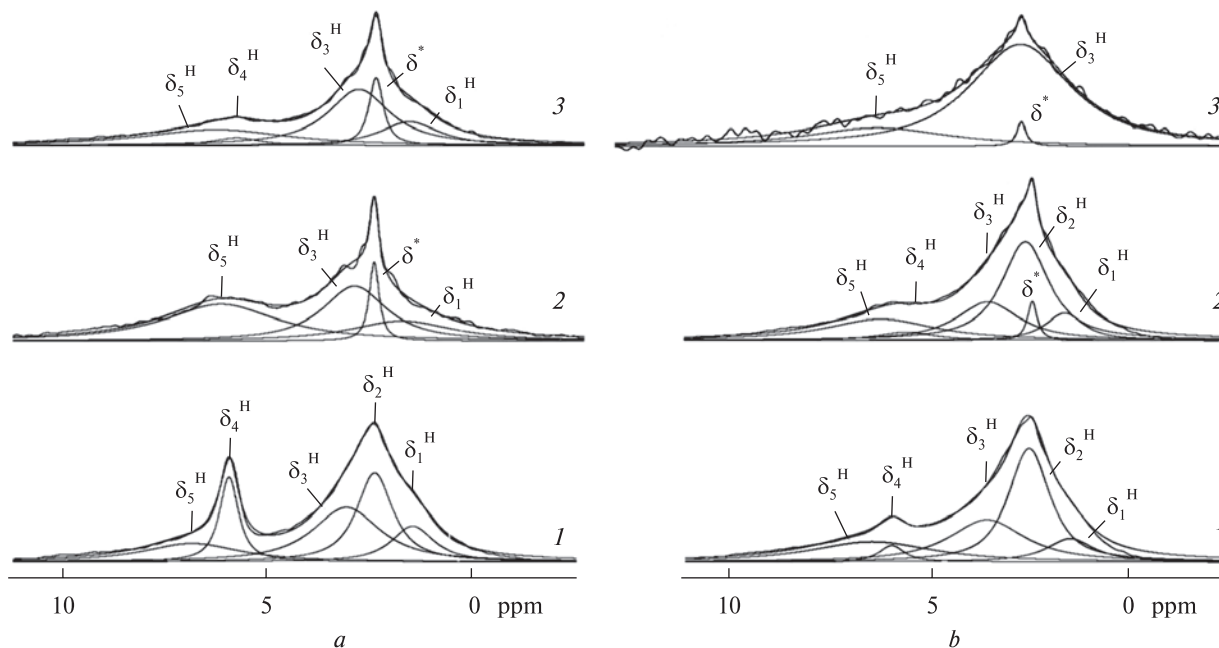


Рис. 3. Спектры MAS ($\nu_0 = 5$ кГц) ЯМР ^1H : *a* — природных FAP^{cd} (1), FAP^{s} (2), FAP^{c} (3); *b* — FAP^{cd} после прогрева при $T = 600$ (1), 800 (2), 1000 °C (3)

Fig. 3. MAS ($\nu_0 = 5$ kHz) ^1H NMR spectra: *a* — original FAP^{cd} (1), FAP^{s} (2), FAP^{c} (3); *b* — FAP^{cd} annealed at $T = 600$ (1), 800 (2), 1000 °C (3)

Содержание CO_3 -групп наиболее высокое в FAP^{cd} и снижается в ряду (усл. ед.): FAP^{cd} (1,0) > FAP^{s} (0,73) > FAP^{c} (0,22). Относительное содержание $(\text{CO}_3)_{\text{B}}$ -групп (В/А) повышается в ряду: FAP^{cd} (2,2) < FAP^{c} (2,7) < FAP^{s} (3,7). В FAP^{cd} преобладают CO_3 -группы типов В2 (В1/В2 $\approx 0,9$) и А1 (А1/А2 $\approx 1,4$). В FAP^{s} и FAP^{c} больше CO_3 -групп типов В1 и А2: В1/В2 $\approx 1,1$ и 1,5, А1/А2 $\approx 0,7$ и 0,9, соответственно.

Отжиг приводит к снижению содержания CO_3 -групп в FAP^{s} и FAP^{cd} до 80 % от исходного, при уменьшении, в основном, вклада ионов типов В2 и А2 (FAP^{s}) и А (FAP^{cd}) (рис. 2). Спектр отожженного FAP^{c} в области $\nu_3(\text{CO}_3)$ почти не изменяется.

Более детальное исследование особенностей изоморфизма ионов CO_3^{2-} в структуре исследованных апатитов выходит за рамки данной работы.

ЯМР ^1H . В спектре MAS ($\nu_0 = 5$ кГц) ЯМР ^1H FAP^{cd} (рис. 3, *a*, кривая 1) наблюдается две группы линий (табл. 4) в диапазоне: 1–3 ppm — три относительно узких ($\Delta\nu_{1/2} = 1–2$ ppm) компоненты и 6–7 ppm — две компоненты разной ширины. Величины δ^{H} и $\Delta\nu_{1/2}$ показывают, что компоненты первой группы обусловлены ОН-группами в разном структурном окружении, второй группы — молекулами

воды [17, 18]: δ_4^{H} — в газово-жидких включениях ($\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$), δ_5^{H} — в структурных позициях ($\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$). Интенсивность компоненты δ_4^{H} падает на порядок после измельчения образца при растирании.

В спектрах FAP^{s} и FAP^{c} компонента δ_2^{H} отсутствует, на $\delta^* \approx 2,5$ ppm наблюдается узкий фоновый сигнал. Интенсивности компонент от ОН-групп и молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ снижаются — примерно в четыре раза и на ≈ 25 %, соответственно, относительно FAP^{cd} (табл. 4). Спектр FAP^{s} заметно отличается от спектров апатитов из карбонатитов увеличением химического сдвига и, особенно, ширины, компоненты δ_1^{H} , и отсутствием компоненты от молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$.

Данные стационарного ЯМР ^1H и MAS ЯМР ^1H показали, что в природном FAP^{cd} присутствует $\approx 0,33$ wt % ОН-групп (в пересчете на H_2O) и $\approx 0,14$ wt % молекулярной воды — приблизительно поровну во включениях и в структурных позициях.

Исходя из низкого содержания ОН-групп в исследованных апатитах (относительно 1,8 wt % в HAP) и параметров компонент в их спектрах (табл. 4), можно сделать такие выводы. Наиболее интенсивная во всех спектрах компонента δ_3^{H} обусловлена изолированными ОН-группами во фрагментах $\text{F}_n - \text{OH}_3 \cdots \text{F}_n$. Ее химический

сдвиг и ширина приблизительно одинаковы для всех образцов. Наиболее низкочастотная компонента δ_1^H обусловлена ОН-группами в гидроксильном окружении (ОН – ОН1...ОН).

Компонента δ_2^H в спектре FAp^{cd} может быть связана с протонами H2 во фрагментах (все цифры обозначают нумерацию протонов) ОН1 – ОН2...F_n и/или F...H2O : ОН2...F. Протоны H2 экранированы слабее, чем H1, и сильнее, чем H3: $\delta_1^H < \delta_2^H < \delta_3^H$ (табл. 4).

Прогрев FAp^{cd} при $T = 600\text{--}800$ °C приводит к падению интенсивности компоненты δ_4^H и взаимосвязанным изменениям I_2^H и I_3^H (рис. 3, b, кривые 1 и 2). При $T \geq 800$ °C проявляется такой же узкий фоновый сигнал (кривые 2, 3), что и в спектрах FAp^s и FAp^c. Компоненты δ_1^H и δ_4^H (табл. 4) исчезают после прогрева FAp^{cd} при $T \leq 900$ °C.

При прогреве всех образцов до $T \leq 1000$ °C интенсивность компонент изменяется примерно одинаково. Компонента δ_4^H в спектре FAp^c (табл. 4) исчезает при $T \leq 600$ °C.

После отжига FAp^{cd} содержание ОН-групп и молекул H₂O_{str} снижается до ≈ 40 % от исходных величин (табл. 4). При отжиге FAp^s и FAp^c из структуры удаляется около половины молекул H₂O_{str}, но интенсивность компоненты δ_3^H практически не меняется. Разный характер изменений $\Delta\nu_{1/2}$ (δ_5^H) в спектрах FAp^{cd} и FAp^c (табл. 4) указывает на существенные различия локального окружения молекул H₂O_{str} в них.

MAS (10 кГц) ЯМР ¹⁹F. Для уточнения форм вхождения Н-содержащих групп в структуру образцов были зарегистрированы их спектры ЯМР ¹⁹F. Спектры исходных апатитов разделяются на несколько компонент около –103 ppm и –86 ppm (рис. 4, табл. 5).

Для всех спектров характерны компоненты δ_2^F и δ_1^F , с интенсивностью около 80 и 20 % от суммарной, соответственно (табл. 5). Параметры компоненты δ_2^F показывают, что она связана с ионами F2 во фрагментах структуры FAp: F – F2 (Ca2)₃ – F [17, 24, 25].

Присутствие кластеров ОН_F (табл. 2, 3) и групп ОН3 (табл. 4) показывает, что часть ионов F в образцах находится возле ОН-групп. Электроотрицательность (ЭО) атома О ниже, чем атома F: $\chi_O = 3,5 < \chi_F = 4,0$ [1]. Это должно приводить к повышению электронной плотности на ионах F во фрагментах ОН...F и, соответственно, низкочастотному смещению сигнала ЯМР ¹⁹F, относительно ионов F2. Поэтому можно сделать вывод, что компонента δ_1^F ($< \delta_2^F$, табл. 5) обусловлена, в основном, ионами F во фрагментах ОН...F.

Низкоинтенсивная компонента δ_3^F в спектре FAp^{cd} (табл. 5), наиболее вероятно, связана с ионами F3 возле молекул H₂O_{str} [7]. Соотношение слабых компонент в спектрах MAS ЯМР ¹⁹F CFAP в диапазоне химических сдвигов δ_4^F и δ_5^F дискуссионно [17, 24, 25 и др.]. Отжиг всех образцов привел к снижению I_1^F и увеличению

Таблица 4. Параметры (химический сдвиг δ^H , ширина $\Delta\nu_{1/2}$ и интенсивность I^H) компонент в спектрах MAS ($\nu_0 = 5$ кГц) ЯМР ¹H исходных и отожженных ($T = 1000$ °C) образцов

Table 4. The component parameters (chemical shift δ^H , width $\Delta\nu_{1/2}$, and relative intensity I^H) for the ¹H MAS NMR spectra (5 kHz spinning rate) of original and annealed ($T = 1000$ °C) samples

Sample	Components															$\Sigma I_{OH}/\Sigma I_{H_2O}$	
	ОН1...ОН ОН1...Сl			F1...H2 O:OH2...F1 ОН1...ОН2...F1			(O ²⁻) F – ОН3...F			H ₂ O _{inc}			H ₂ O _{str}				
	δ_1^H	$\Delta\nu_{1/2}$	I_1^H	δ_2^H	$\Delta\nu_{1/2}$	I_2^H	δ_3^H	$\Delta\nu_{1/2}$	I_3^H	δ_4^H	$\Delta\nu_{1/2}$	I_4^H	δ_5^H	$\Delta\nu_{1/2}$	I_5^H		
	ppm		a.u. ¹	ppm		a.u.	ppm		a.u.	ppm		a.u.	ppm		a.u.		rel. un.
FAp ^{cd}	origin	1.5	1.2	13	2.4	1.1	29	3.1	1.9	80	5.9	0.6	27	6.8	2.8	27	2.3
	T	—	—	—	—	—	—	2.7	1.9	50	—	—	—	6.4	3.7	20	2.5
FAp ^s	origin	1.7	3.0	8	—	—	—	2.9	1.9	16	—	—	—	6.1	3.3	22	1.1
	T ²	—	—	—	—	—	—	2.8	2.1	18	—	—	—	6.5	3.6	10	1.8
FAp ^c	origin	1.6	1.5	10	—	—	—	2.7	1.7	20	5.5	0.9	1	6.2	4.2	20	1.4
	T	—	—	—	—	—	—	3.4	2.2	18	—	—	—	6.1	2.0	12	1.5

Примечание. ¹ – в условных единицах, ² – присутствует компонента от адсорбированных молекул воды: $\delta_6^H = 4,9$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 1,3$ ppm, $I_6^H = 0,05$.

Note. ¹ – in arbitrary units, ² – the component due to adsorbed water molecules is observed: $\delta_6^H = 4.9$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 1.3$ ppm, $I_6^H = 0.05$.

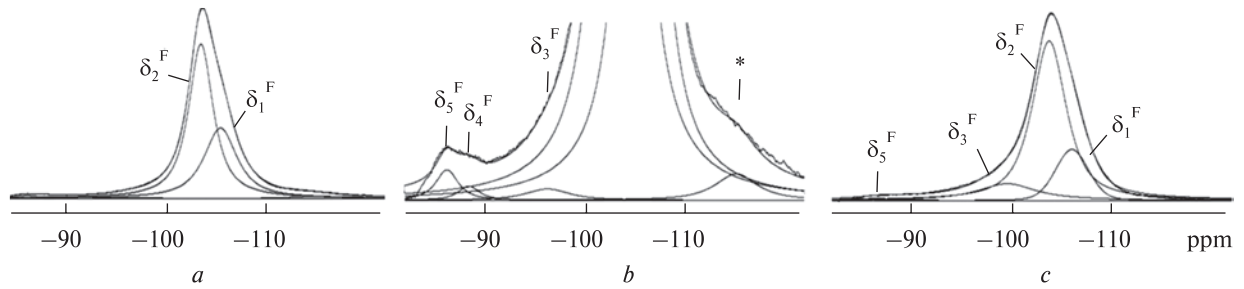


Рис. 4. Спектры MAS ($\nu_0 = 10$ кГц) ЯМР ^{19}F FAp^{cd} : *a*, *b* — исходный образец: *a* — общий вид, *b* — низкоинтенсивные компоненты; *c* — после отжига при $T = 1000$ °С. Символ * обозначает суперпозицию вращательных сателлитов компонент δ_4^{F} и δ_5^{F}

Fig. 4. MAS ($\nu_0 = 10$ kHz) ^{19}F NMR FAp^{cd} spectra: *a*, *b* — original sample: *a* — overview, *b* — low-intensity components; *c* — annealed at $T = 1000$ °C. The asterisk marks the superposition of spinning sidebands of δ_4^{F} and δ_5^{F} bands

на такую же величину I_2^{F} (рис. 4, *c*, табл. 5). Компоненты δ_4^{F} и δ_5^{F} в спектре FAp^{cd} стали слабее, из спектра FAp^{c} — исчезли. Это указывает на локализацию ионов F4 и F5 возле OH- и/или CO_3 -групп, разрушающихся при отжиге. Уширение компонент (δ_5^{F} — в спектре FAp^{cd} , δ_2^{F} — в спектрах FAp^{s} и FAp^{c}) обусловлено снижением упорядоченности структурного окружения ионов F.

Содержание F, по данным ЯМР ^{19}F , во всех образцах примерно одинаково.

MAS (5 кГц) ЯМР ^{31}P . Спектры FAp^{c} , FAp^{cd} и FAp^{s} (не приведены) представлены одной компонентой с практически одинаковым химическим сдвигом: $\delta^{\text{P}} = 3,66; 3,76$ и $3,72$ ppm, но заметно разной ширины: $\Delta\nu_{1/2} = 1,35; 1,94$ и $2,83$ ppm, соответственно. Отжиг образцов привел к незначительному (на 1–4 %) снижению δ^{P} и

уширению компонент до 1,62; 2,68 и 3,28 ppm, соответственно. Снижение δ^{P} указывает на повышение электронной плотности на ядрах ^{31}P , уширение линий — на возрастание степени искажения идеальной структуры апатита. Это обусловлено частичной трансформацией структуры при отжиге.

Обсуждение результатов. *Примесные элементы в исследованных апатитах.* По данным ИКС, для всех образцов характерны замещения $\text{Ca} \rightarrow \text{Mn}$, REE, Sr и, возможно, Mg, в позициях M2 возле OH-групп. В FAp^{s} и FAp^{c} присутствуют кластеры $\text{OH}\cdots\text{Cl}$. Замещения $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$, SO_4^{2-} в исследованных образцах не обнаружены.

Исследования РФА FAp^{s} и FAp^{c} показали наличие в них Fe, Mg, Mn, Sr, LREE, Cl и ряда других примесей (табл. 1). Для апатитов Черниговского массива характерны замещения

Таблица 5. Параметры (химический сдвиг δ^{F} , ширина $\Delta\nu_{1/2}$ и относительная интенсивность I^{F}) компонент в спектрах MAS ($\nu_0 = 10$ кГц) ЯМР ^{19}F исходных и отожженных ($T = 1000$ °C) образцов

Table 5. The component parameters (chemical shift δ^{F} , width $\Delta\nu_{1/2}$, and relative intensity I^{F}) for the ^{19}F MAS NMR spectra (10 kHz spinning rate) of original and annealed ($T = 1000$ °C) samples

Sample		Components														
		OH \cdots F1 – F F – F1 (2CaSr) ₃ – F			F (O ²⁻) – F2 – F			F3 – H ₂ O _{str}			OH + [(CO ₃) _B F4] OH \cdots F4 (2CaV _{Ca2}) ₃			F + [(CO ₃) _B F5] F – F5 (2CaV _{Ca2}) ₃ – F		
		δ_1^{F}	$\Delta\nu_{1/2}$	I_1^{F}	δ_2^{F}	$\Delta\nu_{1/2}$	I_2^{F}	δ_3^{F}	$\Delta\nu_{1/2}$	I_3^{F}	δ_4^{F}	$\Delta\nu_{1/2}$	I_4^{F}	δ_5^{F}	$\Delta\nu_{1/2}$	I_5^{F}
		ppm			ppm			ppm			ppm			ppm		
FAp^{cd}	origin	-105.6	2.6	20	-103.4	3.2	77	-97.0	4.0	1	-88.9	2.7	0.5	-86.2	3.4	1.5
	T	-105.5	2.8	16	-103.4	3.1	81	-100.2	3.9	2	—	—	weak ²	-85.7	4.3	1
FAp^{s}	origin	-105.4	3.8	15	-103.3	3.4	84	—	—	—	—	—	-86.0	3.5	1	
	T	-105.6	3.8	9	-103.0	4.0	90	—	—	—	—	—	-86.0	3.6	1	
FAp^{c}	origin	-104.7	3.0	19	-103.2	2.4	80	—	—	—	-88.3	—	weak	-85.8	3.2	1
	T	-105.2	2.7	10	-103.5	2.8	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. ¹ — от суммарной интенсивности спектра, ² — слабый сигнал: $I^{\text{F}} < 0,1$ %.

Note. ¹ — of the total intensity of the spectrum, ² — the weak signal: $I^{\text{F}} < 0.1$ %.

LREE и Sr, для содержащих их пород — Na, Ba, Si и S [3]. Можно сделать вывод, что LREE (в основном, Ce и Nd — табл. 1), Mn, Sr и, возможно, Mg, внедрены в структуру FAp^s и FAp^c.

Некоторые примеси в образцах FAp^s и FAp^c могут быть связаны и с изоморфными замещениями, и с механическими примесями других минеральных фаз. Анализ содержания примесных элементов в исследованных апатитах выходит за рамки настоящей работы.

Карбонатные замещения обоих типов, по данным ИКС, присутствуют во всех образцах. Содержание CO₃-групп снижается в ряду FAp^{cd} > FAp^s > FAp^c (рис. 2). Их распределение в структуре FAp^{cd} заметно отличается от остальных образцов относительно высоким содержанием CO₃-групп А-типа (около 30 % всех CO₃-групп) с преобладанием CO₃-групп типов В2 и А1. В FAp^s и FAp^c вклад CO₃-групп А-типа снижается примерно до 20 % с преобладанием CO₃-групп типов В1 и А2.

Формы воды в исследованных апатитах. Со- поставление полученных данных. Исследования методом ЯМР ¹H показали, что в природном FAp^{cd} присутствуют (табл. 6) ОН-группы (U_{ОН} ≈ 0,33 wt % H₂O) и разные типы молекулярной воды — в структурных позициях (U_{str} ≈ 0,07 wt %) и во включениях (U_{inc} ≈ 0,07 wt %).

Используя метод ИКС, исследовали микрористаллы (≤ 20 мкм), не содержащие при-

месей и включений, видимых под микроскопом. Это объясняет отсутствие в полученных ИК-спектрах включений полос воды. Компонента δ₄^H в спектрах FAp^{cd} и FAp^c (табл. 4), вероятно, обусловлена молекулами воды в микровключениях, присутствующих в некоторой части кристаллов в большой навеске образца (~1 г). Разрушением таких микровключений можно объяснить падение интенсивности этой компоненты после измельчения FAp^{cd}.

Во всех образцах после отжига присутствуют молекулы H₂O_{str}. Включения, содержащие воду, в FAp^{cd} и FAp^c разрушаются при T ≤ 800 °C (рис. 3, b).

Содержание (wt % H₂O) ОН-групп и молекул структурной воды (H₂O_{str}), по данным ИКС, при использованной методике определяется по формуле [15, 21]:

$$Q_{\sigma} \text{ (wt \% H}_2\text{O)} = k \cdot (\Sigma_{\sigma} / \epsilon_{\sigma}), \quad (1)$$

где индекс σ = ОН или H₂O, численный коэффициент k = 1,8/(d·ρ) одинаковый для всех нормированных ИК-спектров (см. раздел **Методы исследования**), d — толщина слоя, ρ — плотность образца (принята равной плотности FAp), Σ_σ — суммарная интенсивность полос ν_{ОН} (табл. 3), ε_σ — интегральный молярный коэффициент поглощения.

Исходя из формулы (1), соотношение величин Q_{ОН} и Q_{H₂O} в образце равно

$$Q_{\text{ОН}} / Q_{\text{H}_2\text{O}} = h (\Sigma_{\text{ОН}} / \Sigma_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (2)$$

Таблица 6. Содержание ОН-групп и молекул H₂O в исходных и отожженных (T = 1000 °C) образцах по данным ЯМР ¹H и ИКС

Table 6. The contents of ОН-groups and H₂O molecules in original and annealed (T = 1000 °C) samples by ¹H NMR and FTIR data

Sample		j	Content (wt %) ¹										
			FTIR						¹ H NMR				
			Q _{ОН}	±Δ _{ОН}	Q _{H₂O}	±Δ _{H₂O}	Q = Q _{ОН} + Q _{H₂O}	±Δ _Q	U _{ОН}	U _{str}	U _{inc}	U = U _{ОН} + U _{str}	U _{inc} + U _{str}
			(2), (3), (5)				(6)	(7)					
FAp ^{cd}	origin	1	0.40	0.04	0.11	0.01	0.51	0.05	0.33 ²	0.07	0.07	0.40 ²	0.14 ²
	T	1T	0.18	0.02	0.06	0.01	0.24	0.02	0.13	0.05	—	0.18	0.05
FAp ^s	origin	2	0.14	0.02	0.05	0.01	0.19	0.02	0.06	0.06	—	0.12	0.06
	T	2T	0.09	0.01	0.05	0.01	0.14	0.02	0.05	0.03	—	0.08	0.02
FAp ^c	origin	3	0.08	0.01	0.05	0.01	0.13	0.01	0.08	0.05	0.003	0.14	0.06
	T	3T	0.08	0.01	0.04	0.01	0.12	0.01	0.05	0.03	—	0.08	0.03

Примечание. ¹ — Δ_{ОН} и Δ_{H₂O} — точность определения Q_{ОН} и Q_{H₂O}, соответственно, в скобках указаны номера формул, выделены величины, приблизительно совпадающие по данным обоих методов, ² — по данным ЯМР ¹H, по методике [6].

Note. ¹ — Δ_{ОН} and Δ_{H₂O} — the ranges of Q_{ОН} and Q_{H₂O} values, respectively, the formula numbers are indicated in brackets, the close values obtained by both methods data are marked, ² — using the method [6] by ¹H NMR data.

где $h = \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}/\varepsilon_{\text{OH}}$. Величины ε_σ были определены по формуле [15] ε_σ ($\text{cm}^{-2}/(\text{mol/L})$) = $246,6 \cdot (3753 - \nu_{\text{OH}}(\sigma))$, где $\nu_{\text{OH}}(\sigma)$ — "средняя" частота полос ν_{OH} при $\sigma = \text{OH}$ или H_2O в ИК-спектрах. "Средние" частоты были вычислены [15], по данным ИКС: по значениям ν_{OH} и соотношениям интенсивностей полос $\nu_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$ ряда кристаллов образцов (табл. 2, кристаллы I и IV FAP^{cd}) и средним интенсивностям полос $\nu_{\text{OH}}(\text{OH})$ (табл. 3).

Относительное содержание ОН-групп и молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ в FAP^{cd} , по данным ИКС и ЯМР ^1H , существенно различается: $Q_{\text{OH}}/Q_{\text{H}_2\text{O}} \approx 3,8$ (по формуле (2) при коэффициенте $h = h^{\text{cd}} = 1,75$, рассчитанном по вычисленным величинам ε_{OH} и $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$) и $U_{\text{OH}}/U_{\text{str}} \approx 4,5$, соответственно. Заниженная величина U_{str} может быть обусловлена электронно-ядерным взаимодействием примесных парамагнитных ионов и протонов [4]. По данным РФА, для FAP^{s} и FAP^{c} характерны замещения парамагнитными ионами Mn, Fe и REE — Ce, Nd, Pr, Sm и Gd (табл. 1). В FAP^{cd} внедрены, по меньшей мере, ионы Mn (табл. 2, 3), но можно предположить, что присутствуют и остальные ионы этого ряда, поскольку все образцы отобраны из близко расположенных скважин [5]. Протоны вблизи ионов с магнитным моментом $\mu > 0$, особенно, REE (далее обозначаемые REE_μ), в спектрах MAS ЯМР ^1H могут не проявляться вследствие парамагнитного уширения сигнала [4]. Этим можно объяснить заниженную интенсивность сигналов от молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ в FAP^{cd} и, учитывая данные ИКС (табл. 3), — от ОН-групп во всех исследованных апатитах.

Содержание разных форм воды в образцах было уточнено, исходя из изложенного выше. При этом учтено, что коэффициент k в формуле (1) одинаковый для всех спектров (его численное значение в расчетах не использовалось).

В FAP^{s} и FAP^{c} (табл. 1) и, наиболее вероятно, и в FAP^{cd} , кроме парамагнитных ионов REE_μ , присутствуют и диамагнитные ионы Y и La. Учитывая это, содержание ОН-групп в образцах можно представить в виде $Q_{\text{OH}} = U_{\text{OH}} + Q_{\text{Mn-OH}} + Q_{\text{REE}_\mu\text{-OH}}$, откуда следует

$$Q_{\text{OH}} = U_{\text{OH}}/(1 - \zeta_{\text{Mn}} - \zeta_{\text{REE}_\mu}), \quad (3)$$

где $Q_{\text{Mn-OH}}$ и $Q_{\text{REE}_\mu\text{-OH}}$ — содержание ОН-групп возле ионов Mn2 и REE_μ , соответственно, $\zeta_{\text{Mn}} = Q_{\text{Mn-OH}}/Q_{\text{OH}}$ и $\zeta_{\text{REE}_\mu} = Q_{\text{REE}_\mu\text{-OH}}/Q_{\text{OH}}$ — численные коэффициенты.

По формуле, аналогичной (2), были вычислены величины ζ_{Mn} и $\zeta_{\text{REE}} = Q_{\text{REE-OH}}/Q_{\text{OH}}$ для FAP^{cd} :

$$\zeta_\tau = (I_{\tau\text{-OH}}/\Sigma_{\text{OH}})/(\varepsilon_{\text{OH}}/\varepsilon_{\tau\text{-OH}}), \quad (4)$$

где $Q_{\text{REE-OH}}$ — содержание ОН-групп возле ионов REE2, $\tau = \text{Mn}$ или REE, $\varepsilon_{\tau\text{-OH}}$ для полосы $\nu_{\tau\text{-OH}}$ (табл. 2) вычисляли по методике [15] — см. формулу (2), $I_{\tau\text{-OH}}$ — средняя интенсивность этой полосы, Σ_{OH} — суммарная интенсивность полос ОН-групп (табл. 3).

Вычисления показали, что $\zeta_{\text{Mn}} \approx 0,10$ и $\zeta_{\text{REE}} \approx 0,17$ для FAP^{cd} . Величина ζ_{REE_μ} находится в диапазоне $0 \leq \zeta_{\text{REE}_\mu} \leq \zeta_{\text{REE}}$, поскольку неизвестно, какая часть позиций REE2 возле ОН-групп в FAP^{cd} занята ионами REE_μ . Границы этого диапазона определяются при условиях, что все такие позиции REE2 заняты диамагнитными ионами Y и La ($\zeta_{\text{Y+La}} = \zeta_{\text{REE}}$, $\zeta_{\text{REE}_\mu} = 0$) или парамагнитными ионами REE_μ ($\zeta_{\text{REE}_\mu} = \zeta_{\text{REE}}$). Условие $\zeta_{\text{Y+La}} = \zeta_{\text{REE}}$ для FAP^{cd} может быть выполнимо, учитывая заметное (до 3,5 wt %) содержание La_2O_3 и присутствие Y_2O_3 в апатитах из магматических пород Приазовья [3].

Диапазон значений Q_{OH} в FAP^{cd} определяли по формуле (3) при предельных значениях ζ_{REE_μ} : $\min(Q_{\text{OH}}) \approx 0,36$ wt % при $\zeta_{\text{REE}_\mu} = 0$ и $\max(Q_{\text{OH}}) \approx 0,44$ wt % при $\zeta_{\text{REE}_\mu} = \zeta_{\text{REE}}$. Таким образом, в FAP^{cd} присутствует $Q_{\text{OH}} \pm \Delta_{\text{OH}} \approx (0,40 \pm 0,04)$ wt % воды в форме ОН-групп.

Содержание молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ в FAP^{cd} определяли, исходя из формулы (2) и полученных данных: $Q_{\text{H}_2\text{O}} = Q_{\text{OH}}/[h(\Sigma_{\text{OH}}/\Sigma_{\text{H}_2\text{O}})]$, откуда $Q_{\text{H}_2\text{O}} \pm \Delta_{\text{H}_2\text{O}} \approx (0,11 \pm 0,01)$ wt % при $h = h^{\text{cd}} = 1,75$.

Содержание ОН-групп и молекул структурной воды в остальных образцах определяли, исходя из формулы (1), величин Q_{OH} и $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ для природного FAP^{cd} и данных ИКС:

$${}^jQ_\sigma = {}^1Q_\sigma ({}^j\Sigma_\sigma/{}^1\Sigma_\sigma) / ({}^j\varepsilon_\sigma/{}^1\varepsilon_\sigma), \quad (5)$$

где индекс $\sigma = \text{OH}$ или H_2O , индекс "1" обозначает природный FAP^{cd} , индекс $j = 1T, 2, 2T, 3, 3T$ — образцы: 1 — FAP^{cd} , 2 — FAP^{s} , 3 — FAP^{c} , индекс "T" — отожженные образцы, величины ε_σ вычисляли по приведенной выше методике — см. формулу (2).

Содержание ОН-групп и разных типов молекулярной воды в остальных образцах определяли и по данным MAS ЯМР ^1H , относительно природного FAP^{cd} :

$${}^jU_{\text{OH}} = ({}^j\Sigma I_{\text{OH}}^{\text{H}}/{}^1\Sigma I_{\text{OH}}^{\text{H}}) \cdot {}^1U_{\text{OH}}, \quad (6)$$

$${}^jU_\sigma = ({}^jI_{\text{n}}^{\text{H}}/{}^1I_{\text{n}}^{\text{H}}) \cdot {}^1U_\sigma, \quad (7)$$

где индексы $n = 4$ при $\sigma = inc$ и $n = 5$ при $\sigma = str$; ΣI_{OH}^H , I_4^H и I_5^H — интенсивности компонент от OH-групп и молекул H_2O_{inc} и H_2O_{str} , соответственно, $\Sigma I_{OH}^H = I_1^H + I_2^H + I_3^H$ (табл. 4).

Полученные результаты приведены в табл. 6: содержание OH-групп и структурной воды, вычислено по спектрам ИКС (Q_{OH} , Q_{H_2O}) и ЯМР 1H (U_{OH} , U_{str}), и содержание воды во включениях (U_{inc}) — по спектрам MAS ЯМР 1H . Выделены приблизительно совпадающие значения, полученные разными методами.

Наблюдается хорошее соответствие данных ЯМР 1H и ИКС по содержанию разных форм воды ($Q_{OH} \approx U_{OH}$, $Q_{H_2O} \approx U_{str}$) в FAp^c и молекул H_2O_{str} ($Q_{H_2O} \approx U_{str}$) в FAp^s и отожженных FAp^{cd} и FAp^c , несмотря на то, что спектры ЯМР получены на поликристаллических образцах, а ИКС — на мелких монокристаллах. Остальные величины, по данным ЯМР 1H , заметно занижены. Это указывает на то, что значительная часть OH-групп в FAp^{cd} и FAp^s и молекул H_2O_{str} в FAp^{cd} и отожженном FAp^s находятся возле парамагнитных примесей. Можно предположить, что присутствие парамагнитных ионов в ближайшем окружении повышает термоустойчивость молекул H_2O_{str} в структуре FAp^s , содержащего Cl.

Анионы в каналах исследованных апатитов. На основании полученных данных была проведена оценка содержания ионов OH и молекул H_2O_{str} во всех образцах, ионов Cl и кластеров OH_{Cl} — в FAp^s и FAp^c . Содержание OH-групп оценивали относительно такового ($[OH]_{HAp} = 2$ арфу) в стехиометрическом HAп: $[OH]$ (арфу) = $[OH]_{HAp} (W_{OH}/Q_{HAp})$, где $Q_{HAp} = 1,793$ и W_{OH} — содержание OH-групп (wt % H_2O) в HAп (исходя из кристаллохимической формулы) и образце (табл. 6), соответственно. Содержание молекул H_2O_{str} оценивали по формуле $[H_2O_{str}]$ (арфу) = Q_{H_2O}/Q_{HAp} .

В структуру FAp^{cd} внедрено около 0,46 арфу OH-групп, из них около 0,36 арфу находятся вне сферы влияния парамагнитных ионов, исходя из величин $W_{OH} = Q_{OH}$ и U_{OH} (табл. 6), соответственно. Примеси занимают не менее 1/3 позиций в каналах этого апатита, учитывая заметное содержание $(CO_3^{2-})_A$ -групп (рис. 2). Содержание F в FAp^{cd} не превышает 1,35 арфу. В структуре FAp^{cd} присутствует около 0,06 арфу молекул H_2O_{str} , из них, исходя из величины I_3^F (табл. 5), не менее 0,01 арфу — в каналах возле ионов F3.

Содержание F и Cl в FAp^s и FAp^c оценивали по данным РФА: $[Z]$ (арфу) = $|Z| \cdot M_{sample} \approx |Z| \cdot M_{FAp}$, где $Z = F$ или Cl, $|Z|$ — содержание (mol/g) элемента Z в образце (по данным табл. 1), M_{sample} и M_{FAp} — молярная масса (g/mol) образца и стехиометрического FAп, соответственно. При оценочных вычислениях предполагали, что $M_{sample} \approx M_{FAp} = 1008,6$ g/mol, учитывая низкое содержание примесей, в том числе, Cl, в FAp^s и FAp^c (табл. 1). Содержание кластеров OH_{Cl} оценивали по данным ИКС: $[OH_{Cl}]$ (арфу) = $\zeta_{OH_{Cl}} \cdot [OH]$, где $\zeta_{OH_{Cl}}$ вычисляли по формуле (4) для полосы $\nu_{OH_{Cl}}$, $[OH]$ — вычисляли при $W_{OH} = Q_{OH}$ (табл. 6).

Данные ЯМР ^{19}F показали приблизительно одинаковое содержание F во всех образцах. По данным РФА, содержание F в FAp^s заметно выше, чем в FAp^c (арфу): $[F]^s = 1,21 > [F]^c = 0,84$. Такие различия данных разных методов можно объяснить парамагнитным уширением сигнала MAS ЯМР ^{19}F от ионов F вблизи парамагнитных ионов [4], аналогично различиям данных ЯМР 1H и ИКС (табл. 6). Содержание таких ионов в FAp^c очень низкое, в FAp^s — существенно выше (табл. 1). Поэтому, наиболее вероятно, в спектре ЯМР ^{19}F проявляются почти все ионы F в FAp^c : $[F]_{NMR}^c \approx [F]^c$. В FAp^s часть ионов F находится в сфере влияния парамагнитных ионов и не проявляется в спектре, поскольку (арфу): $[F]_{NMR}^s \approx [F]_{NMR}^c < [F]^s$.

В FAp^s и FAp^c примеси занимают не менее 1/10 позиций в каналах: $[OH] \approx 0,16$ и $0,09$ арфу (при $W_{OH} = Q_{OH}$), $[Cl] \approx 0,005$ и $0,017$ арфу, соответственно. Содержание $(CO_3)_A$ -групп в этих апатитах заметно ниже, чем в FAp^{cd} (рис. 2). В структуру FAp^s и FAp^c внедрено примерно 0,03 арфу H_2O_{str} . В каналах FAp^c возможны замещения $F \rightarrow S^{2-}$ [19], учитывая заметное содержание S в этом апатите (табл. 1). Часть позиций в каналах FAp^s и, особенно, FAp^c вакантна или занята молекулами H_2O_{str} и, возможно, ионами O^{2-} [19].

Содержание кластеров OH_{Cl} , согласно результатам ИКС, в FAp^s заметно выше, чем в FAp^c : $[OH_{Cl}] \approx 0,027$ и $0,011$ арфу, соответственно. Сопоставление данных ИКС и РФА показывает, что все ионы Cl в FAp^s и большая их часть в FAp^c расположены возле OH-групп: $[OH_{Cl}]^s > [Cl]^s$ и $[OH_{Cl}]^c \approx (2/3)[Cl]^c$. Наиболее вероятно, Cl входит в кластеры $OH \cdots Cl - OH$ [13]. Завышенная величина $[OH_{Cl}]^s$, относительно содержания $[Cl]^s$ по данным РФА, может быть обусловлена дополнительной поло-

сой неустановленной природы, перекрывающейся с полосой ν_{OHCl} .

Примеси Mn и Fe. Содержание Mn в FAp^s и FAp^c очень низкое (табл. 1). По-видимому, вклад в поглощение около 3522 см^{-1} в спектрах этих апатитов (табл. 2, 3) вносит дополнительная полоса, перекрывающаяся с полосой Mn – OH_F . Эта полоса может быть связана с кластерами $\text{Fe}^{2+} - \text{OH}_F$, на что указывает заметное содержание Fe в FAp^s и FAp^c (табл. 1). Частоты таких полос примерно одинаковы, так как кристаллохимические параметры ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} приблизительно равны: $\chi \approx 0,9$ и $R_{\text{VI}} \approx 0,08 \text{ нм}$ [1], где R_{VI} — ионный радиус при к. ч. = VI. Ионы Fe парамагнитны, поэтому такое уточнение природы полосы Mn – OH_F (табл. 3) не влияет на вышеприведенные оценки величины Q_{OH} в FAp^{cd} .

Распределение REE в FAp^s и FAp^c существенно различается. В FAp^s , относительно FAp^c , содержание REE почти на порядок выше (табл. 1), а интенсивность полос $\text{OH} - \text{REE2}$ (табл. 3) — втрое ниже. Это указывает на то, что ионы REE в FAp^c занимают, в основном, позиции M2 возле OH -групп, а в FAp^s в таких позициях находится незначительная часть REE. Наиболее вероятно, в FAp^s ионы REE_μ занимают, преимущественно, позиции M2 возле ионов F. Этим можно объяснить то, что около $1/4$ ионов F ($\approx 0,37 \text{ арфу}$) в этом апатите не проявляется в спектре ЯМР ^{19}F , поскольку сфера влияния парамагнитного иона может достигать нескольких нанометров [4].

Степень искажения структуры апатита увеличивается в ряду $\text{FAp}^c < \text{FAp}^{\text{cd}} < \text{FAp}^s$, на что указывает уширение линии ЯМР ^{31}P [17, 24]. Наименее искажена, относительно идеальной, и наиболее термоустойчива структура FAp^c с низкими содержаниями OH - и CO_3 -групп и примесей REE — при отжиге удаляется, в основном, связанная вода (табл. 3). Структурные дефекты в FAp^c равномерно распределены по объему, о чем свидетельствует узкая линия ЯМР ^{31}P ($\Delta\nu_{1/2} = 1,35 \text{ ppm}$). Повышение степени искажения структур FAp^{cd} и FAp^s обусловлено более высоким содержанием REE и Sr (табл. 1, 3) и CO_3 -групп (рис. 2).

Структурное окружение ионов OH, F и молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ в исследованных апатитах. Сопоставление спектров ЯМР и ИКС исходных образцов и их изменения после прогрева позволило уточнить структурное окружение ионов F, OH и молекул связанной воды в исследован-

ных апатитах. При этом учитывалось, что присутствие в канале атома Cl или O приводит к повышению электронной плотности (ρ) на ближайших ядрах ^1H и ^{19}F , поскольку $\chi_{\text{Cl}} = 2,7 < \chi_{\text{O}} < \chi_{\text{F}}$ [1]. Это проявляется в низкочастотном смещении сигналов ЯМР ^1H и ^{19}F , соответственно. Такое смещение может быть обусловлено и присутствием в позиции M2 катиона с радиусом $R > R(\text{Ca}^{2+}) = 0,10 \text{ нм}$ при $\chi \approx \chi_{\text{Ca}} \approx 0,5$, например, Sr^{2+} [1].

Основные типы структурных кластеров в исследованных апатитах приведены на рис. 5, на котором изображены плоскости треугольников, образованных ионами в позициях M2. В таких позициях возможно небольшое количество вакансий. Ионы Ca во всех позициях и ионы Sr в кластерах Sr2 — OH на рис. 5 не показаны. Нумерация ионов H и F отражает снижение электронной плотности на соответствующем ионе ($\rho(\text{H1}) > \rho(\text{H2})$ и т. д.) и совпадает с нумерацией компонент в спектрах ЯМР (табл. 4, 5).

В образцах, по данным РФА (табл. 1) и ИКС (табл. 2), возможно небольшое количество замещений Ca диамагнитными ионами Mg и Y ($R < R(\text{Ca}^{2+})$) и La ($R \approx R(\text{Ca}^{2+})$) с $\chi \approx \chi_{\text{Ca}}$ [1]. Такие ионы на рис. 5 не показаны, поскольку их влияние, вследствие низкого содержания, по меньшей мере, в FAp^s и FAp^c , в спектрах ЯМР ^1H и ^{19}F не проявляется.

Во всех образцах присутствуют парамагнитные ионы: в FAp^s и FAp^c , по данным РФА и ИКС — Mn, Fe и ряд REE_μ , в FAp^{cd} , по данным ИКС, — Mn, и, предположительно, REE_μ и Fe. Исходя из полученных данных, такие ионы могут занимать часть позиций M2 (рис. 5). Ионы H и F в окрестности парамагнитных примесей в спектрах ЯМР ^1H и ^{19}F , соответственно, не проявляются.

В каналах исследованных апатитов, по данным ЯМР ^1H (табл. 4), преобладают изолированные OH -группы (рис. 5, а). Часть позиций M2 возле таких OH -групп может быть занята ионами Mn(Fe) и REE (табл. 3). Фрагментов структуры $\text{HAp}((\text{OH})_n, n > 1)$ (рис. 5, с) значительно меньше, наиболее высокое их содержание — в FAp^{cd} (табл. 3, 4). Ионы Mn(Fe) и REE в позициях M2 возле групп OH_{OH} не обнаружены (табл. 3).

Заметная часть OH -групп в FAp^{cd} находится во фрагментах $\text{F}\cdots\text{HO}:\text{OH}\cdots\text{F}$ (рис. 5, б). На это указывает интенсивная полоса около 725 см^{-1} в ИК-спектрах (не приведены). Протоны в таких фрагментах, наиболее вероятно, прояв-

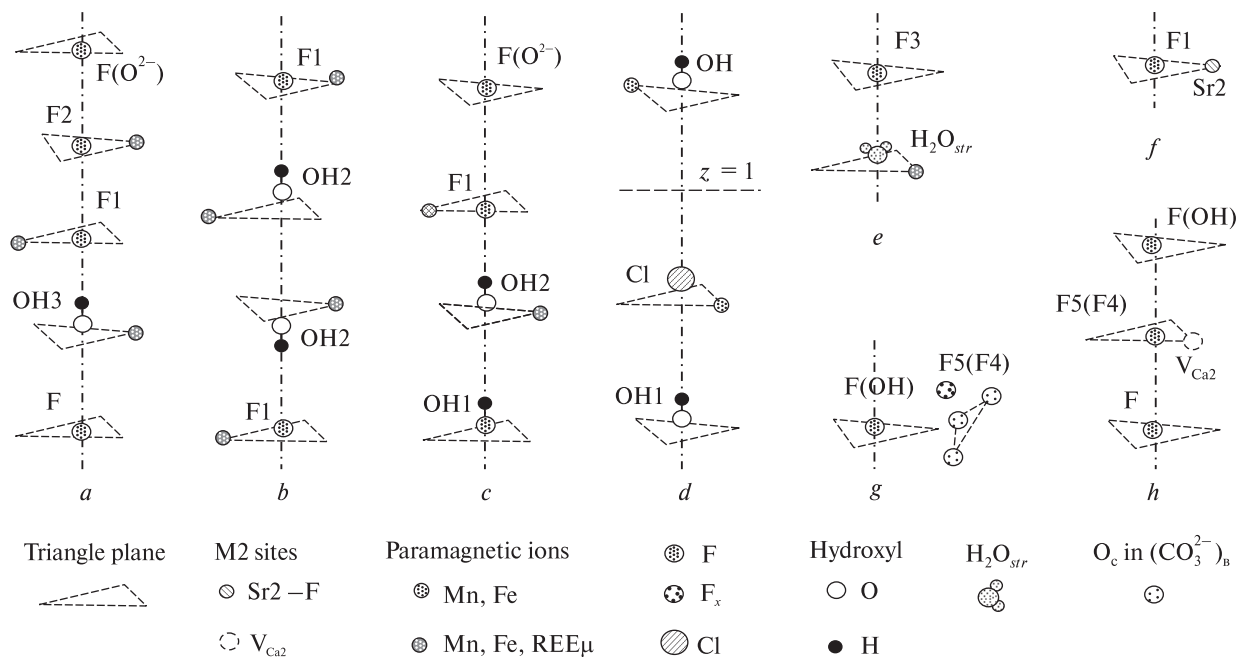


Рис. 5. Основные типы структурных кластеров ионов OH и F в исследованных апатитах по данным ЯМР и ИКС: *a* — изолированные OH-группы; *b* — фрагменты F...HO:OH...F; *c* — фрагменты OH...OH...F — F; *d* — Cl-содержащий кластер в FAp^s и FAp^c (указана плоскость $z = 1$), *e* — молекула H₂O_{str} в канале, *f* — кластер Sr2 — F, *g*, *h* — ионы F5 (F4): вне каналов (*g*) и/или возле V_{Ca2} (*h*). Гексагональная ось обозначена штрихпунктирной линией. Ионы Sr возле OH-групп и ионы Ca не показаны. Пояснения в тексте

Fig. 5. The main types of the structural clusters of OH and F ions in the investigated apatites by NMR and FTIR data: *a* — isolated OH-groups; *b* — F...HO:OH...F fragments; *c* — OH...OH...F — F fragments; *d* — the Cl cluster in FAp^s and FAp^c (the plane $z = 1$ is indicated), *e* — the H₂O_{str} molecule in the channel, *f* — the Sr2 — F cluster, *g*, *h* — F5 (F4) ions: out of the channel (*g*) and/or near V_{Ca2} (*h*). The dash-dotted line designates the hexagonal axis. The Sr ions near OH-groups and Ca ions are not showed. The explanations are in the text

ляются в спектре ЯМР ¹H около δ₂^H (табл. 4). Небольшой вклад в этот сигнал связан с группами OH...F на границах фрагментов структур NAp и FAp (рис. 5, *c*). Частичная дегидроксидация апатита при отжиге приводит к появлению в каналах ионов O²⁻ и вакансий (2OH⁻ → O²⁻ + V_X), возможно, — и фрагментов OH...O²⁻ (например, при разрушении групп OH1 и OH2 — рис. 5, *b*, *c*). Формирование таких фрагментов в FAp^{cd} при прогреве объясняет взаимосвязанные изменения I₂^H и I₃^H (рис. 3, *b*) и низкочастотное смещение компоненты δ₃^H после отжига (табл. 4), поскольку χ_O < χ_F [1].

Фрагменты F...HO:OH...F и, в меньшем количестве, (OH)_mOH...F(F)_n, характерны и для FAp^s и FAp^c, исходя из данных ИКС (спектры в области γ_{OH} не приведены). Компонента δ₂^H в спектрах ЯМР ¹H этих апатитов отсутствует (табл. 4). Возможно, это связано с внедрением парамагнитных ионов в позиции M2 возле групп OH_F в таких фрагментах (рис. 5, *b*, *c*).

Ионы Cl в FAp^s и большая их часть в FAp^c находятся во фрагментах OH...Cl — OH (рис. 5, *d*). Сигнал от протонов в кластерах OH...Cl должен проявляться на химическом сдвиге около δ₁^H (< δ₃^H — табл. 4), поскольку χ_{Cl} < χ_F [1]. В спектрах FAp^s и FAp^c, относительно FAp^{cd}, интенсивность полос ν_{OH_{OH}} снижается сильнее (табл. 3), чем компонент δ₁^H (табл. 4) — примерно в 3 раза и 1,5 раза, соответственно. Это подтверждает предположение о наличии в спектрах ЯМР ¹H Cl-содержащих апатитов дополнительного сигнала около δ₁^H, кроме сигнала от протонов H1 во фрагментах OH1...OH.

Позиции M2 возле ионов в кластерах Cl — OH могут быть заняты ионами Mn и Fe (рис. 5, *d*). Присутствие Cl повышает вероятность изоморфных замещений ионов Ca2 этими ионами, и существенно снижает — вероятность замещения REE [19].

Структурное окружение молекул H₂O_{str} в исследованных апатитах разное. Возможно, в FAp^{cd} и FAp^c часть таких молекул внедрена

возле CO_3 -групп, на что указывает полоса около 3385 см^{-1} (рис. 1, *a, c*) [17]. Большинство молекул H_2O_{str} прочно фиксированы в структурных позициях и не удаляются при отжиге (табл. 3, 4 и 6).

В FAp^{cd} дипольные моменты молекул H_2O_{str} ориентированы, в основном, вдоль гексагональной оси: $\Sigma_{\parallel}/\Sigma^{\perp} \approx 2,1$ для H_2O (табл. 3). Это указывает, что большая часть молекул H_2O_{str} в FAp^{cd} занимает вакансии V_x в каналах (рис. 5, *e*), из них, исходя из величины I_3^F (табл. 5), около $0,01 \text{ арфу}$ — возле ионов F, отдаленных от парамагнитных ионов. Возле таких молекул H_2O_{str} могут быть внедрены и парамагнитные ионы. Присутствие нейтральной молекулы H_2O в ближайшей анионной позиции в канале приводит к снижению электронной плотности $\rho(F3)$ во фрагментах $\text{H}_2\text{O}_{str} - F3$, относительно $\rho(F2)$ на ионах F2 во фрагментах структуры FAp , что отражается в спектре MAS ЯМР ^{19}F : $\delta_3^F > \delta_2^F$ (табл. 5).

В FAp^s и FAp^c молекулы H_2O_{str} хаотически ориентированы в структуре: $\Sigma_{\parallel}/\Sigma^{\perp} \approx 1$ для H_2O (табл. 3). Возможно, часть из них занимает вакансии V_x в каналах возле парамагнитных ионов (рис. 5, *e*), поскольку компонента δ_3^F в спектрах этих апатитов отсутствует (табл. 5).

Большинство ионов F в исследованных апатитах находятся во фрагментах структуры FAp : $F_n - F2 - F_n, n \geq 1$ (рис. 5, *a*, табл. 5). Внедрение OH-групп приводит к формированию фрагментов, отличающихся от структуры FAp , в частности: $F - \text{OH}3 \cdots F1 - F_n$ (рис. 5, *a*), $F1 \cdots \text{H}_2\text{O} : \text{OH}2 \cdots F1$ (рис. 5, *b*) и $\text{OH}1 - \text{OH}2 \cdots F1 - F_n$ (рис. 5, *c*). Присутствие в образцах фрагментов $F1 \cdots \text{HO}$ отражается в спектрах ЯМР ^1H (компоненты δ_2^H и δ_3^H — табл. 4) и ИКС (полосы в области $3520 - 3550 \text{ см}^{-1}$ — табл. 2). Позиции M2 возле ионов F1 и F2 в таких фрагментах могут быть заняты парамагнитными ионами, прежде всего, ионами REE_{μ} в FAp^s .

Содержание групп OH_F в FAp^{cd} приблизительно втрое выше, чем в остальных образцах (табл. 3). Интенсивность компоненты δ_1^F в спектрах FAp^{cd} и FAp^c составляет около 20 % от суммарного сигнала, в спектре FAp^s — около 15 % (табл. 5). По-видимому, в спектрах FAp^s и FAp^c на химическом сдвиге около δ_1^F проявляются, кроме ионов F во фрагментах $\text{OH} \cdots F1$, ионы F и в другом структурном окружении. Низкочастотное смещение сигнала MAS ЯМР ^{19}F , относительно ионов F2 в структуре FAp

($\delta_1^F < \delta_2^F$ — табл. 5), может быть обусловлено присутствием иона Sr2 возле иона F (рис. 5, *f*), поскольку $R_{VI}(\text{Sr}^{2+}) = 0,12 \text{ нм} > R_{VI}(\text{Ca}^{2+})$ при $\chi_{\text{Sr}} \approx \chi_{\text{Ca}}$ [1]. Часть таких позиций M2 может быть занята ионами Ba (табл. 1), учитывая, что кристаллохимические параметры ионов Ba и Sr приблизительно одинаковые [1]. Вероятность вхождения Ba в структуру апатита возрастает при замещениях $F \rightarrow \text{Cl}$ [19].

Заметное дезэкранирование ионов F4 и F5 (табл. 5) показывает, что их ближайшее окружение существенно отличается от окружения ионов F в структуре FAp . Компоненту на $\delta^F \approx -86 \text{ ppm}$ связывают с фрагментами $F - \text{H}_2\text{O}$ в аморфной фазе [24] или с "избыточными" ионами F_x вне каналов [17, 25]. Дезэкранирование ядер ^{19}F в апатите может быть связано и с вакансиями Ca2 [8]. Компонента δ_4^F наблюдалась в спектрах синтезированных CFAp В-типа и REE-FHAp с высоким содержанием воды, компонента δ_5^F — в спектре REE-CFAp [2, 7].

В исследованных апатитах с CO_3 -группами, преимущественно, В-типа, и примесными ионами REE, возможно присутствие ионов F_x вне каналов и вакансий в позициях Ca и X [11, 17, 19, 25]. Поэтому, исходя из изменений в спектрах после отжига образцов и учитывая результаты работ [2, 7], можно сделать следующее предположение. Компоненты δ_4^F и δ_5^F в спектрах образцов (табл. 5) могут быть связаны с ионами F, находящимися, соответственно, возле OH-групп (ионы F4) и во фрагментах структуры FAp (ионы F5), в позициях вне каналов (рис. 5, *g*) и/или в каналах вблизи вакансий Ca (рис. 5, *h*).

Различия условий кристаллизации исследованных апатитов. Проведенные исследования показали, что комплексное использование методов ЯМР и ИКС позволяет более детально изучать структурные изменения в апатите, обусловленные изовалентным и гетеровалентным изоморфизмом. Для исследованных FAp из магматических пород характерно многообразие наноразмерных фрагментов, содержащих OH- и CO_3 -группы и молекулы H_2O_{str} в разном структурном окружении. Структура таких фрагментов во всех образцах примерно одинакова. В апатите из доломитового карбоната (FAp^{cd}) их содержание значительно выше, чем в остальных образцах. Это указывает на насыщенность магмы в зоне скв. 743 летучими компонентами (H_2O и CO_2). Сходство структурных особенностей апатитов из карбо-

натита на контакте с сиенитом (FAp^c) и сиенита (FAp^s) позволяет предположить, что кристаллизация в зоне скв. 241 и 740 проходила в подобных условиях, в присутствии хлора и при более низкой активности воды и CO_2 , по сравнению с зоной скв. 743.

Присутствие CO_3 -групп разных типов, при заметном содержании типа А2, может указывать на формирование образцов в условиях высоких давлений и температур [11]. Наиболее вероятно, что в посткристаллизационный период FAp^{cd} и FAp^s не подвергались нагреву до 1000 °С, поскольку их отжиг приводит к частичному разрушению $(\text{CO}_3)_{\text{A}2}$ - и ОН-групп и существенным искажениям структуры, относительно стехиометрического апатита, по данным ИКС и ЯМР ^1H и ^{31}P , соответственно. Апатит из карбонатита, граничащего с сиенитом, в отличие от этих образцов, в посткристаллизационный период, вероятно, подвергался воздействию высокой температуры, так как отжиг FAp^c почти не влияет на ОН- и CO_3 -группы и, по данным ЯМР ^{31}P , на упорядоченность структуры апатита.

Существенные различия в ИК-спектрах отдельных микрокристаллов FAp^{cd} свидетельствуют о значительной неоднородности расплава, из которого кристаллизовался этот апатит. Разное поведение при отжиге полос поглощения ОН-групп в подобном структурном окружении в ИК-спектрах разных образцов может быть связано с особенностями состава, концентрации изоморфных примесей и генезиса этих образцов.

Ряд кристаллохимических особенностей исследованных апатитов требует дальнейшего исследования, в частности, структурное окружение ионов F4 и F5, особенности распределения примесей в FAp^c и FAp^s со сходным составом структурных дефектов, но существенно разной степени искажения структуры, относительно стехиометрического апатита. Для установления причин структурных различий исследованных апатитов необходимы исследования более широкого ряда образцов из зон скв. 743, 740 и 241.

Выводы. 1. Полученные данные ЯМР, ИКС и РФА позволили уточнить характерные особенности изоморфизма, прежде всего, $\text{F} \rightarrow \text{OH}$, содержание ОН-групп и молекул H_2O

разной локализации (во включениях или в структурных позициях) в апатитах из разных по составу магматических пород Приазовья.

2. С помощью метода ЯМР ^1H установлено, что для апатитов из карбонатитов, особенно для FAp^{cd} , характерны микровключения воды, и для всех образцов, наиболее вероятно, — "избыточные" ионы F_x вне каналов. Данные ЯМР ^{31}P показали, что отклонения от структуры стехиометрического апатита увеличиваются в ряду $\text{FAp}^c < \text{FAp}^{cd} < \text{FAp}^s$.

3. По данным ИКС, различия в окружении ОН-групп в исследованных апатитах связаны с наличием изоморфных примесей (Mn, Fe, Sr, REE и др.). Кроме того, в FAp^s и FAp^c около 15 % ОН-групп входит в кластеры $\text{OH}\cdots\text{Cl}$. Во всех исследованных образцах присутствуют CO_3 -группы разных типов, изоморфно замещающие, преимущественно, PO_4 -группы (типы В1 и В2), и, в меньшей степени — ионы F в каналах (типы А1 и А2).

4. Показано, что исследованные апатиты содержат разное количество летучих компонент (H_2O и CO_2) и изоморфных примесей, и различаются распределением дефектов в структуре. Содержание воды снижается в ряду $\text{FAp}^{cd} > \text{FAp}^s \approx \text{FAp}^c$, CO_3 -групп — в ряду $\text{FAp}^{cd} \geq \text{FAp}^s > \text{FAp}^c$. Около 1/4 ионов F в каналах FAp^{cd} и 1/10 — в каналах FAp^s и FAp^c замещено примесными анионами. Большая часть ОН-групп находится во фрагментах структуры FAp ($\text{F} - \text{OH}\cdots\text{F}$). Заметная часть ОН-групп и молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ в FAp^{cd} и FAp^s , наиболее вероятно, находятся возле парамагнитных примесных ионов Mn, Fe и REE $_{\mu}$.

5. Значительное содержание CO_3 -групп типа А2 позволяет предположить высокие значения *PT*-параметров кристаллизации исследованных апатитов. Полученные данные указывают на то, что в посткристаллизационный период породы в зоне скв. 241 (FAp^c), возможно, подвергались нагреву до 1000 °С, а породы в зоне скв. 743 (FAp^{cd}) и 740 (FAp^s) такого температурного воздействия, вероятно, не испытывали.

6. Сходство структурных особенностей FAp^s и FAp^c указывает на близкие условия кристаллизации в зоне скв. 241 (FAp^c) и 740 (FAp^s), прежде всего, на присутствие хлора при более низкой, чем в зоне скв. 743 (FAp^{cd}), активности воды и CO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бацанов С.С. Структурная химия. — М. : ЗАО Диалог-МГУ, 2000. — 292 с.
2. Брик А.Б., Франк-Каменецкая О.В., Дубок В.А., Калиниченко Е.А., Кузьмина М.А., Зорина М.Л., Дудченко Н.А., Калиниченко А.М., Багмут Н.Н. Особенности изоморфных замещений в синтетических карбонатфторапатитах // *Мінерал. журн.* — 2013. — **35**, № 3. — С. 3—10.
3. Дубина О.В., Кривдік С.Г., Соболев В.Б. Изоморфизм в TR-апатитах Чернігівського карбонатитового масиву // *Мінерал. журн.* — 2012. — **34**, № 3. — С. 22—33.
4. Гюнтер Х. Ведение в курс спектроскопии ЯМР. — М. : Мир, 1984. — 478 с.
5. Калиниченко А.М., Буцинская Н.И., Багмут Н.Н., Прошко В.Я. Кристаллохимические особенности апатита из различных пород Украинского щита // *Мінерал. журн.* — 1987. — **9**, № 3. — С. 45—50.
6. Калиниченко Е.А., Брик А.Б., Николаев А.М., Калиниченко А.М., Франк-Каменецкая О.В., Дубок А.В., Багмут Н.Н., Кузьмина М.А., Колесников И.Е. Особенности структуры синтетических апатитов с примесными REE по данным спектроскопических и рентгеновских методов: I. Гидроксилapatиты // *Мінерал. журн.* — 2015. — **37**, № 4. — С. 21—35.
7. Калиниченко Е.А., Брик А.Б., Николаев А.М., Калиниченко А.М., Франк-Каменецкая О.В., Дубок А.В., Багмут Н.Н., Кузьмина М.А., Колесников И.Е. Особенности структуры синтетических апатитов с примесными REE по данным спектроскопических и рентгеновских методов: II. Гидроксилфторапатиты // *Мінерал. журн.* — 2016. — **38**, № 1. — С. 15—32.
8. Кнубовец Р.Г., Габуда С.П. Исследование изоморфного замещения фтора на гидроксильную группу в апатитах методом ядерного магнитного резонанса // *Физика апатита*. — Новосибирск : Наука, 1975. — С. 100—112.
9. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. — М. : Наука, 1973. — 208 с.
10. *Comodi P., Liu Y., Stoppa F., Woolley A.R.* A multi-method analysis of Si-, S- and REE-rich apatite from a new find of kalsilite-bearing leucite (Abruzzi, Italy) // *Miner. Magazine*. — 1999. — **63**, № 5. — P. 661—673.
11. *Fleet M.E.* Carbonated hydroxyapatite. *Materials, Synthesis and Application*. — CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2015. — 278 с.
12. *Freund F., Knobel R.M.* Distribution of fluorine in hydroxyapatite studied by infrared spectroscopy // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1977. — № 11. — P. 1136—1140.
13. *Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D., Mariano A.N.* Structural variation in natural F-, OH- and Cl-apatites // *Amer. Miner.* — 1989. — **74**. — P. 870—876.
14. *Krajewski A., Mazzocchi M., Buldini P.L., Ravaglioli A., Tinti A., Taddei P., Fagnano C.* Synthesis of carbonated hydroxyapatites: Efficiency of the substitution and critical evaluation of analytical methods // *J. Molecul. Struct.* — 2005. — **744**. — P. 221—228.
15. *Libowitzky E., Rossman G.R.* Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals // *Phys. Chem. Mineral.* — 1996. — **23**, № 6. — P. 319—327.
16. *Maiti G.C., Freund F.* Incorporation of chlorine into hydroxyapatite // *J. Inorg. Nucl. Chem.* — 1981. — **43**, № 11. — P. 2633—2637.
17. *Mason H.E., McCubbin F.M., Smirnov A., Phillips B.L.* Solid-state NMR and IR spectroscopic investigation of the role of structural water and F in carbonate-rich fluorapatite // *Amer. Miner.* — 2009. — **94**, № 4. — P. 507—516.
18. *McCubbin F.M., Mason H.E., Park H., Phillips B.L., Parise J.B., Nekvasil H., Lindsley D.H.* Synthesis and characterization of low-OH fluor-chlorapatite: A single-crystal XRD and NMR spectroscopic study // *Amer. Miner.* — 2008. — **93**, № 1. — P. 210—216.
19. *Pan Y., Fleet M.E.* Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors // *Rev. Mineral. Geochem.* — 2002. — **48**, № 1. — P. 13—49.
20. *Rintoul L., Wentrup-Byrne E., Suzuki S., Grondahl L.* FT-IR spectroscopy of fluoro-substituted hydroxyapatite: strengths and limitations // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* — 2007. — **18**, № 9. — P. 1701—1710.
21. *Tacker R.C.* Hydroxyl ordering in igneous apatite // *Amer. Miner.* — 2004. — **89**, № 10. — P. 1411—1421.
22. *Tacker R.C.* Carbonate in igneous and metamorphic fluorapatite: Two type A and two type B substitutions // *Amer. Miner.* — 2008. — **93**, № 1. — P. 168—176.
23. *Tonsuaadu K., Gross K.A., Pluduma L., Veiderma M.* A Review on the Thermal Stability of Calcium Apatites // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2011. — **110**, № 2. — P. 647—659.
24. *Vyalikh A., Simon P., Rosseeva E., Buder Ja., Scheler U., Kniep R.* An NMR Study of Biomimetic Fluorapatite — Gelatine Mesocrystals // *Sci. Rep.* — 2015. — **5**, Article number 15797. — P. 1—10.
25. *Yi H., Balan E., Gervais C., Segalen L., Fayon F., Roche D., Person A., Morin G., Guillaumet M., Blanchard M., Lazzeri M., Babonneau F.* A carbonate-fluoride defect model for carbonate-rich fluorapatite // *Amer. Miner.* — 2013. — **98**, № 5—6. — P. 1066—1069.

Поступила 23.03.2017

REFERENCES

- Batsanov, S.S. (2000), *Strukturnaya khimiya*, Dialog-Moscow Gos. Univ. Press, Moscow, RU, 292 p.
- Brik, A.B., Frank-Kamenetskaya, O.V., Dubok, B.A., Kalinichenko, E.A., Kuzmina, M.A., Zorina, M.L., Dudchenko, N.A., Kalinichenko, A.M. and Bagmut, N.N. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 35, No. 3, Kyiv, UA, pp. 3-10.
- Dubyna, O.V., Kryvdik, S.G. and Sobolev, V.B. (2012), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 34, No. 3, Kyiv, UA, pp. 22-33.
- Gunther, H. (1980), *NMR Spectroscopy: An Introduction*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto.
- Kalinichenko, A.M., Buchinskaya, N.I., Bagmut, N.N. and Proshko, V.Ya. (1987), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 9, No. 3, Kyiv, UA, pp. 45-50.
- Kalinichenko, E.A., Brik, A.B., Nikolaev, A.M., Kalinichenko, A.M., Frank-Kamenetskaya, O.V., Dubok, O.V., Bagmut, N.N., Kuzmina, M.A. and Kolesnikov, I.E. (2015), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 37, No. 4, Kyiv, UA, pp. 21-35.
- Kalinichenko, E.A., Brik, A.B., Nikolaev, A.M., Kalinichenko, A.M., Frank-Kamenetskaya, O.V., Dubok, O.V., Bagmut, N.N., Kuzmina, M.A. and Kolesnikov, I.E. (2016), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 38, No. 1, Kyiv, UA, pp. 15-32.
- Knubovets, R.G. and Gabuda, S.P. (1975), *Apatite physics*, Nauka, Novosibirsk, RU, pp. 100-112.
- Yukhnovich, H.V. (1973), *Infrakrasnaya spektroskopiya vody*, Nauka, Moscow, RU, 208 p.
- Comodi, P., Liu, Y., Stoppa, F. and Woolley, A.R. (1999) *Miner. Magazine*, Vol. 63, No. 5, pp. 661-673.
- Fleet, M.E. (2015), *Carbonated hydroxyapatite. Materials, Synthesis and Application*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA, UK, 278 p.
- Freund, F. and Knobel, R.M. (1977), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, No. 11, pp. 1136-1140.
- Hughes, J.M., Cameron, M., Crowley, K.D. and Mariano, A.N. (1989), *Amer. Miner.*, Vol. 74, pp. 870-876.
- Krajewski, A., Mazzocchi, M., Buldini, P.L., Ravaglioli, A., Tinti, A., Taddei, P. and Fagnano, C. (2005), *J. Molecul. Struct.*, Vol. 744, pp. 221-228.
- Libowitzky, E. and Rossman, G.R. (1996), *Phys. Chem. Mineral.*, Vol. 23, No. 6, pp. 319-327.
- Maiti, G.C. and Freund, F. (1981), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 43, No. 11, pp. 2633-2637.
- Mason, H.E., McCubbin, F.M., Smirnov, A. and Phillips, B.L. (2009), *Amer. Miner.*, Vol. 94, No. 4, pp. 507-516.
- McCubbin, F.M., Mason, H.E., Park, H., Phillips, B.L., Parise, J.B., Nekvasil, H. and Lindsley, D.H. (2008), *Amer. Miner.*, Vol. 93, No. 1, pp. 210-216.
- Pan, Y. and Fleet, M.E. (2002), *Rev. Mineral. Geochem.*, Vol. 48, No. 1, pp. 13-49.
- Rintoul, L., Wentrup-Byrne, E., Suzuki, S. and Grondahl, L. (2007), *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, Vol. 18, No. 9, pp. 1701-1710.
- Tacker, R.C. (2004), *Amer. Miner.*, Vol. 89, No. 10, pp. 1411-1421, doi: <https://doi.org/10.2138/am-2004-1008>
- Tacker, R.C. (2008), *Amer. Miner.*, Vol. 93, No. 1, pp. 168-176, doi: <https://doi.org/10.2138/am.2008.2551>
- Tonsuaadu, K., Gross, K.A., Pluduma, L. and Veiderma, M. (2011), *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 110, No. 2, pp. 647-659, doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1877-y>
- Vyalikh, A., Simon, P., Rosseeva, E., Buder, Ja., Scheler, U. and Kniep, R. (2015), *Sci. Rep.*, Vol. 5, Article number 15797, pp. 1-10, doi: <https://doi.org/10.1038/srep15797>
- Yi, H., Balan, E., Gervais, C., Segalen, L., Fayon, F., Roche, D., Person, A., Morin, G., Guillaumet, M., Blanchard, M., Lazzeri, M. and Babonneau, F. (2013), *Amer. Miner.*, Vol. 98, No. 5-6, pp. 1066-1069, doi: <https://doi.org/10.2138/am.2013.4445>

Received 23.03.2017

О.А. Калініченко, О.Б. Брик, К.О. Ільченко,
 А.М. Калініченко, Т.Г. Калініченко
 Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
 ім. М.П. Семененка НАН України
 03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
 E-mail: mail7comp@gmail.com, abrik.igmr@gmail.com

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В АПАТИТАХ ИЗ МАГМАТИЧНЫХ ПОРИД ЧЕРНИГІВСЬКОЇ ЗОНИ РОЗЛОМІВ ПРИАЗОВСЬКОГО БЛОКУ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА ЗА ДАНИМИ ЯМР ТА ІЧС

Проведено дослідження фторapatитів (FAP) з сієнітів (FAP^s) та карбонатитів з домішкою доломіту (FAP^{cd}) і піроксенів (FAP^c) Чернігівської зони розломів Приазовського блоку Українського щита за допомогою методів ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ¹H, ¹⁹F і ³¹P, інфрачервоної спектроскопії (ІЧС), FAP^c та FAP^s — рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА). Виявлено ряд особливостей структури та ізоморфізму F → OH досліджених FAP. У структурі всіх зразків присутні OH-групи, в основному, "ізолювані" в оточенні іонів F, молекули H₂O_{str}, захоплені у вакансіях структури, CO₃-групи, переважно, B-типу, домішки REE, Sr, Mn та Fe, і, можливо, іони F_x поза каналами (≤0,02 arfu). Досліджені апатити різні за вмістом і, частково, складом ізоморфних домішок. В апатитах із карбонатитів є мікрровключення води, в FAP^s і FAP^c — кластери OH...Cl. В FAP^{cd} найбільш високий вміст води в різних формах (0,33 wt % OH-груп, по 0,07 wt % молекул H₂O_{str} і води у газорідких включеннях, за даними ЯМР ¹H) і CO₃-груп. В FAP^s і FAP^c вміст OH- і CO₃-груп та молекул H₂O_{str} помітно нижчий. Порівняння отриманих даних показало, що частина OH-груп та молекул H₂O_{str} не проявляється в спектрах ЯМР ¹H через наявність у

зразках парамагнітних домішок Mn, ряду REE і, можливо, Fe. Найбільш упорядкованою є структура FAp^c з найнижчим вмістом структурних дефектів різних типів. Припускається, що кристалізація досліджених апатитів відбувалася за відносно високих значень *PT*-параметрів.

Ключові слова: фторапатит, ізоморфізм, ядерний магнітний резонанс, інфрачервона спектроскопія.

O.A. Kalinichenko, A.B. Brik, K.O. Ilchenko,

A.M. Kalinichenko, T.G. Kalinichenko

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: mail7comp@gmail.com, abrik.igmr@gmail.com

ISOMORPHIC SUBSTITUTIONS IN APATITES FROM IGNEOUS ROCKS OF THE CHERNIGIV FAULT ZONE OF THE AZOV BLOCK OF THE UKRAINIAN SHIELD USING NMR AND IR DATA

Fluorapatites (FAp) from syenites (FAp^s) and carbonatites with dolomite (FAp^{cd}) and pyroxene admixtures (FAp^c) of the Chernigiv fault zone of the Azov block of the Ukrainian Shield were investigated by nuclear magnetic resonance (NMR) ¹H, ¹⁹F and ³¹P, Fourier transform infrared spectroscopy and, FAp^s and FAp^c, - by X-ray fluorescence. The number of peculiarities of structure and F → OH isomorphism of studied FAp was found out. OH-groups, mostly, of which are "isolated" in the F environment, H₂O_{str} molecules in structure vacancies, CO₃-groups, mainly, of type B, impurities of REE, Sr, Mn and Fe, and, possibly, F_x ions out of channels (≤0.02 apfu) are incorporated in structure of all samples. Investigated apatites differ in contents and, partly, in the composition of isomorphous substitutions. Water inclusions are present in apatites from carbonatites, OH...Cl clusters - in FAp^s and FAp^c. FAp^{cd} has the highest content of water in different forms (0.33 wt % of OH-groups, 0.07 wt % of each H₂O_{str} and water in gas-liquid inclusions by ¹H NMR data) and CO₃-groups. FAp^s and FAp^c have the lower content of OH- and CO₃-groups and H₂O_{str} molecules. Comparison of obtained data showed that some of OH-groups and H₂O_{str} molecules were not observed in ¹H NMR spectra, especially, FAp^{cd} and FAp^s, owing to presence of paramagnetic impurities of Mn, some REE and, possibly, Fe in investigated samples. The FAp^c structure with the lowest content of structural defects is the most ordered. Researched apatites are assumed to crystallize at relatively high *PT* conditions.

Keywords: fluorapatite, isomorphism, nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy.