

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.03.003>
УДК 549.753.1 : 543.429.23

О.А. Калініченко, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.
E-mail: mail7comp@gmail.com; Researcher ID: AAP-5127-2020

В.І. Павлишин, д-р геол.-мін. наук, проф., акад. Вищої школи АН України
E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com; Researcher ID: D-6558-2019

В.П. Снісар, канд. геол.-мін. наук, зав. від.
E-mail: v.snisar@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-3482-0563>

А.М. Калініченко, канд. геол.-мін. наук, пров. наук. співроб.
E-mail: akalinichenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-7597-4617>

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

СТРУКТУРНЕ ОТОЧЕННЯ ІОНІВ ФТОРУ В АПАТИТАХ РІЗНОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА ПОХОДЖЕННЯ ЗА ДАНИМИ MAS ЯМР ¹⁹F

Проведено дослідження апатитів, помітно різних за хімічним складом і походженням, використовуючи метод ядерного магнітного резонансу високої роздільної здатності (magic-angle spinning) на ядрах ¹⁹F. Досліджено штучні карбонатфтороапатити (CFAp) з 2,6–4,7 wt% F, до 4 wt% CO₂ та до 1 wt% Na₂O, гідроксилфтороапатит (ОН: F ≈ 1:1) з ≈3 wt% Y (Y-HFAp), природні REE-апатити та CFAP і Y-HFAp після прогріву за температури від 700 до 1000 °C. В спектрах апатитів з ізоморфними домішками спостерігаються сигнали (хімічний зсув δ), обумовлені іонами фтору в структурі фтороапатиту та, можливо, поблизу дефектів у позиціях Ca (≈–102,5 ÷ –100 ppm), поблизу молекул води (H₂O_s), фіксованих в каналах (≈–96,5 ppm) та один або два сигнали на δ_x ≈ –91 до –86 ppm. В спектрах синтетичних CFAP та Y-HFAp після прогріву до 900 °C та вихідних природних REE-апатитів в такому діапазоні можливо виділити дві компоненти, δ_{x1} та δ_{x2}, зміщену на ≈2–3 ppm. Показано, що компонента δ_{x2} є новою, таку раніше в спектрах не спостерігали. Сигнали в діапазоні δ_x обумовлені іонами F_x (до 12 % F) в структурному оточенні, яке суттєво відрізняється від "ідеальної" структури фтороапатиту. Встановлено, що вміст іонів F_x в синтетичних CFAP прямо корелює із вмістом CO₂. Показано, що в CFAP з вмістом F не вище стехіометричного та безкарбонатному Y-HFAp іони F_x (F_{x1}) можуть бути розташовані в каналах поблизу одинарних вакансій Ca, іони F_{x2} — поблизу подвійних вакансій, Ca та аніонних в каналах. Утворення таких вакансій у досліджених зразках пов'язано з гетеровалентним ізоморфізмом за схемами PO₄³⁻ → CO₃²⁻ та/або Ca²⁺ → M³⁺ (M = REE, Al, Fe), вакансій в каналах прогрітих апатитів з частковими заміщеннями F → H₂O_s, OH — з дегідратацією та/або дегідроксилацією.

Ключові слова: апатит, MAS ЯМР ¹⁹F, ізоморфізм, структурні вакансії.

Вступ. Апатит, десятий за поширенням мінерал, трапляється в осадових, магматичних і метаморфічних породах [3, 11, 14, 16 тощо]. Природні апатити (Ca₅[PO₄]₃X, X = F, OH, Cl) представлені, здебільшого, фтороапатитом Ca₅[PO₄]₃F (FAp) з розмаїтими домішками в катіонних і аніонних позиціях [3, 11, 16 тощо].

Для природних апатитів характерно входження в структуру іонів CO₃²⁻: поширеніші заміщення В-типу, в позиціях PO₄-тетраєдрів, менше — заміщення А-типу, в каналах [3, 8, 11]. Синтезовані аналоги апатиту з широким рядом заміщень в усіх структурних позиціях [2, 5, 8–10, 12, 15 тощо]. В апати-

Цитування: Калініченко О.А., Павлишин В.І., Снісар В.П., Калініченко А.М. Структурне оточення іонів фтору в апатитах різного хімічного складу та походження за даними MAS ЯМР ¹⁹F. *Мінерал. журн.* 2022. 44, № 3. С. 03—18. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.03.003>

тах з ізоморфними домішками, насамперед у карбонатапатитах, часто впроваджені молекули води, фіксовані в структурі (H_2O_s), у вакансіях в каналах (V_x) та поза каналами, можливо у вакансіях Ca (V_{Ca}) або інших позиціях [10, 11].

Іони F у структурі апатитів різної природи і складу розташовані в каналах уздовж осі c, у центрах трикутників, утворених трьома іонами Ca (у фрагментах — $(3\text{Ca}_2)\text{F}^-$), так що відстані $|\text{F} - \text{Ca}| \approx 0,23$ нм практично не залежать від складу [8]. Відповідно в спектрах ядерного магнітного резонансу (ЯМР) високої роздільної здатності на ядрах ^{19}F (MAS (*magic-angle spinning*) ЯМР ^{19}F) фторапатитів без помітних домішок зазвичай спостерігається одна компонента на хімічному зсуві $\delta \approx -100$ ppm [10, 15, 16 та ін.]. Ізоморфні заміщення у F-вмісних апатитах призводять до змін локального оточення іонів F, що може відображатися в зміщенні та розщепленні сигналів у спектрах MAS ЯМР ^{19}F відносно основного сигналу [4—6, 10, 15, 16 тощо].

У спектрах природних і штучних карбонатфторапатитів (CFAP), окрім основної компоненти може спостерігатися додаткова, істотно менш інтенсивна компонента на хімічному зсуві $\delta_x \approx -86$ ppm, зміщена у високочастотний діапазон на ≈ 14 ppm відносно основного F [4, 5, 10, 15, 16]. Далі іони фтору, які обумовлюють компоненти в такому діапазоні хімічних зсувів, позначаються F_x . Високочастотна компонента характерна для спектрів природних CFAP з вмістом F вище стехіометричного ($>3,8$ wt%) з осадових порід (франколітів) та їхніх штучних аналогів [10]. Такі компоненти обумовлені "надлишковими" іонами F_x у позиціях поза каналами, впроваджені в структуру під час входження іонів CO_3^{2-} у позиції PO_4 -тетраєдрів, внаслідок ізоморфізму за схемою $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{CO}_3^{2-})_B + F_x^-$, за даними MAS ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{19}F та ^{31}P) та інфрачервоної спектроскопії (FTIR) [10].

Ізоморфізм за цією схемою можливий і в карбонатапатитах з приблизно стехіометричним вмістом F [8, 11, 16]. У природних карбонатапатитах входження частини фтору в позиції поза каналами супроводжується заміщеннями $\text{F} \rightarrow \text{OH}$, H_2O_{s1} у каналах та $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$, Mg у позиціях Ca [11]. Показано, що

у A-B-CFAP з помітним вмістом заміщень A-типу ($\approx 1/4 \text{CO}_2$ — табл. 1, #N-3) частина іонів F впроваджена поза каналами, за результатами досліджень MAS ЯМР ^{13}C та ^{19}F та розрахунків [16]. Частково роботи, в яких обговорюється можливість такого ізоморфізму в карбонатапатитах, наведено в [8].

Локалізація іонів F_x істотно визначається хімічним складом і структурою апатиту, що було показано, використовуючи методи MAS ЯМР та FTIR [8, 10, 13, 16]. Зокрема, встановлено, що в CFAP з вмістом F $> 3,8$ wt% "надлишкові" іони F_x та іони C^{4+} (CO_3)_B-груп помітно віддалені: $|F_x - \text{C}| \geq 0,3$ нм [10, 13]. Отримані результати підтверджуються квантово-механічними розрахунками. У CFAP за вмістом F $> 3,8$ wt% гіпотетичний іон $[\text{CO}_3\text{F}_x]^{3-}_B$, в якому іон C^{4+} займає позицію іона P^{5+} , нестабільний, але іони F_x можуть бути впроваджені поза каналами, в інтерстиціях [13]. Водночас у CFAP з $\approx 3,7$ wt% F (табл. 1, #N-3) можливо формування деформованого тетраєдричного кластеру $[(\text{CO}_3)^2-\text{F}_x^-]_B$, в якому іон F_x займає кисневу вакансію V_{O_3} біля (CO_3)_B-групи, розміщеної на протилежній грані PO_4 -тетраєдра [16]. Відстань між іонами F_x та C^{4+} (CO_3)_B-групи в такому кластері узгоджується з експериментальними даними: $|F_x - \text{C}| \approx 0,27$ нм [16]. Слід зазначити, що оцінки відстані $|F_x - \text{C}|$ у досліджених CFAP [13, 16] відповідають відстані від іонів F в каналах до іонів P^{5+} і помітно вище, ніж для іонів кисню у PO_4 -тетраєдрах: $|\text{F} - \text{P}| \approx 0,36$ нм та $|\text{P} - \text{O}| \approx 0,16$ нм, за даними [8].

Попередні дослідження показали, що в спектрах MAS ЯМР ^{19}F природних FAP, штучних CFAP і безкарбонатних гідроксилфторапатитів з домішками REE (REE-HFAP) спостерігаються подібні високочастотні сигнали такому ж діапазоні, на $\delta_x \approx -89$ ppm [4, 5, 15 та ін.]. Такий хімічний зсув сигналів для апатитів різного складу і походження дає підставу вважати, що вони можуть бути зумовлені іонами F_x в подібному структурному оточенні, яке помітно відрізняється від такого іонів F у каналах ідеальної структури фторапатиту. Малоімовірно, що в безкарбонатних апатитах [5, 15] іони F_x займають позиції у структурі апатиту поза каналами, оскільки це характерно під час заміщень B-типу в карбонатапатитах [10, 16]. Тому можливо при-

пустити, що іони F_x в апатитах різного складу і походження, зокрема, карбонатапатитах з вмістом F не вище стехіометричного, можуть бути впроваджені в каналах, в подібному структурному оточенні.

Локалізація та структурне оточення іонів F_x , які обумовлюють високочастотні компоненти в спектрах MAS ЯМР ^{19}F апатитів, залишаються дискусійними. Дослідження ряду зразків, помітно різних за хімічним складом та походженням, раніше не проводилися. Слід зазначити, що встановлення природи

таких компонент у спектрах фторвмісних апатитів становить значний інтерес, оскільки апатити із заміщеннями різних типів мають широке застосування в різних сферах [2, 4, 5, 8—10, 12, 15 та ін.]. Дослідження апатитів за допомогою методів ЯМР ^{19}F дає змогу отримувати про структуру детальніші відомості, ніж за допомогою методів ЯМР 1H , унаслідок того, що хімічний зсув для ядер ^{19}F набагато більший, ніж для ядер 1H [7]. Знання про деталі структури фторвмісних апатитів можуть бути використані, зокрема, під час

Таблиця 1. Вміст F, CO_2 , Na_2O та іонів M^{3+} і F_x у досліджених штучних і природних апатитах
Table 1. The contents of F, CO_2 , Na_2O and ions of M^{3+} and F_x in studied synthetic and natural apatites

#	Sample	Type	F	CO ₂	Na ₂ O	M ³⁺	Ref	F _x
			wt%					% [F]
Synthetic								
1	C-44	FAp	4,65	—	—	—	[2]	—
2	A-1	B-CFAp	2,6	~1,2	~0,5	—		4
3	A-2		4,6	~2,5	~1,0	—		8
4	C-60		3,5	2,42	0,04	—		11
5	C-61	A-B-CFAp	3,5	4,03	0,56	—		12
6	C-62	C _A ≈ 7 %	3,3	2,71	1,05	—		9
7	C-63		4,2	2,13	0,04	—		10
8	C-75	Y-HFAp	~1,9	—	—	3,2 (Y)	[5]	11
Natural			ΣM ₂ O ₃					
9	N-1	FAp	3,0	—	0,2	0,66	—	3
10	N-2	CFAp	3,18	0,40	0,36	0,91	—	9
Literature data								
11	N-3	A-B-CFAp	3,7	2,3	—	—	[16]	8
12	N-4	C _A ≈ 25 %	4,0	3,4	0,07	—	[10]	12,3
13	C-5	Ca-(Sb)-FAp	3,8	—	—	2,1 (Sb)	[12]	3,2

Примітка. Прочерк — немає; вміст іонів M^{3+} вказано як вміст відповідного елемента (#8, #13) або суму оксидів ΣM₂O₃ (#9, #10); вміст іонів F_x наведено в % від вмісту F у зразку, в #1—10 — за результатами даного дослідження (табл. 2); походження зразків: 1—8, 13 — штучні, 9—12 природні; для A-B-CFAp (C-60 — C-63 та N-3, N-4) вказано C_A (% CO₂) — усереднений вміст іонів (CO₃²⁻)_A (в каналах); зразки N-1 та N-2 містять незначні домішки інших мінералів, суму оксидів ΣM₂O₃ = Al₂O₃ + Fe₂O₃ + Y₂O₃ + Ln₂O₃ наведено за даними РФЛА, де (wt%, N-1/N-2) 0,06/0,33 Al₂O₃, 0,11/0,07 Fe₂O₃, 0,05/0,04 Y₂O₃, ≈0,52 Ln₂O₃ (окрім Ce), 0,15/0,28 La₂O₃, 0,27/0,16 Nb₂O₃, та ≤0,02 інших REE₂O₃, ≈0,5 CeO₂, незначні домішки S, Gd, Dy (N-1), HREE (N-2) та широкого ряду елементів.

Note. Dash — absent; the M³⁺ ion content is indicated as the content of the respective element (#8, #13) or the oxide sum ΣM₂O₃ (#9, #10); the amount of F_x ions is given as % of the F content in a sample, in #1-10 — by data obtained in this work (Table 2); sample origin: 1-8, 13 — synthetic, 9-12 natural; A-B-CFAp (C-60 — C-63 and N-3, N-4): C_A (% CO₂) is the average content of (CO₃²⁻)_A ions (in channels); #N-1 and #N-2 have minor impurities of some other minerals, the oxide sum ΣM₂O₃ = Al₂O₃ + Fe₂O₃ + Y₂O₃ + Ln₂O₃ is given by X-ray fluorescence (XRF) data, where (wt%, N-1/N-2) 0.06/0.33 Al₂O₃, 0.11/0.07 Fe₂O₃, 0.05/0.04 Y₂O₃, ≈0.52 Ln₂O₃ (except Ce), mainly, 0.15/0.28 La₂O₃, 0.27/0.16 Nb₂O₃, and ≤0.02 other REE₂O₃, ≈0.5 CeO₂, minor impurities of S, Gd, Dy (N-1), HREE (N-2) and a wide range of elements, the precision of XRF determining of impurities were ≈5-10%.

вивчення біогенних апатитів, карбонат-гідроксильних структур з досконалим ізоморфізмом $F \rightarrow OH$, та їхніх штучних аналогів [5, 9, 15 тощо].

Мета цієї роботи — уточнення структурного оточення іонів фтору в ряді карбонатних і безкарбонатних FAp, різних за хімічним складом та походженням (природних і штучних), спектри MAS ЯМР ^{19}F яких містять високочастотні компоненти. Дослідження проводили, використовуючи метод MAS ЯМР ^{19}F та, додатково, дані MAS ЯМР ^{31}P та 1H і рентгенофлуоресцентного аналізу (РФЛА).

Об'єкти дослідження. Досліджено (табл. 1) вихідні та прогріті штучні нанорозмірні карбонатні фторапатити (CFaP) і безкарбонатний гідроксилфторапатит з домішкою Y (Y-HFaP) та природні LREE-апатити: N-1 — з магматичних порід Чернігівської зони розломів Приазовського блоку Українського щита (УЩ) (Україна) (зр. 110/81) та N-2 — з метаморфічних порід Кольського п-ова (Хібіньський масив, Росія). Хімічний склад і деякі структурні параметри штучних апатитів наведено в [2, 5]. У каналах штучних CFaP наявні фрагменти $OH - F$ [2]. Природні LREE-апатити Приазов'я [4] та Кольського

Таблиця 2. Параметри (хімічний зсув δ , ширина $\Delta\nu$ (FWHM) та відносна інтенсивність I) компонент зразків після прогріву за вказаних температур, °C

Table 2. Parameters (chemical shift δ , width $\Delta\nu$ (FWHM) and relative intensity I) of components in ^{19}F MAS NMR at the indicated temperatures, °C

Sample (T, °C)	F5			F4			F1			F2			F3		
	Ca(F5) ₂ [Ca - F5] _{amorph}			-(3Ca2)F4 - HO -			-(3Ca2) F1 -			- F2 - (2Ca2, Y2)OH - - F2 - {H ₂ O _{s2} / Na}?			-(3Ca2)F3 - H ₂ O _{s1} -		
	- δ_5	$\Delta\nu$	I_5	- δ_4	$\Delta\nu$	I_4	- δ_1	$\Delta\nu$	I_1	- δ_2	$\Delta\nu$	I_2	- δ_3	$\Delta\nu$	I_3
	ppm		%	ppm		%	ppm		%	ppm		%	ppm		%
C-44	109,0	4,5	9	105,7	3,2	12	103,3	2,8	69	—	—	—	97,5	5,8	10
A-1	—	—	—	106,6	3,8	5	103,1	3,8	67	—	—	—	97,9	8,8	24
A-2	108,4	3,8	12	—	—	—	102,6	6,2	42	—	—	—	96,7	9,6	38
C-60	—	—	—	106,7	3,2	3	102,7	2,9	63	100,2	5,3	12	96,5	6,5	11
C-61	—	—	—	—	—	—	102,2	5,5	66	—	—	—	97,2	7,7	22
700	—	—	—	—	—	—	101,8	5,5	69	—	—	—	96,6	6,7	19
800	110,0	4,5	5	—	—	—	102,4	2,7	65	99,6	2,6	15	96,0	4,6	5
900	110,8	5,0	10	—	—	—	102,7	2,3	56	100,2	3,5	14	96,0	4,6	12
C-62	—	—	—	—	—	—	102,0	4,3	52	98,9	6,2	39	—	—	—
C-63	—	—	—	105,4	2,7	4	102,9	4,2	66	100,4	4,5	20	—	—	—
C-75	—	—	—	—	—	—	103,0	2,3	66	—	—	—	96,5	5,5	23
700	—	—	—	105,8	4,1	4	103,0	2,5	70	99,5	4,5	17	—	—	—
800	—	—	—	104,4	4,0	15	102,8	2,0	58	99,9	4,0	16	96,0	4,6	5
900	107,0	4,5	7	105,0	2,9	8	103,4	2,9	77	99,3	3,2	3	—	—	—
1000	107,0	4,5	9	—	—	—	103,5	3,1	83	98,7	4,2	8	—	—	—
N-1	—	—	—	105,8	3,4	17	103,6	3,0	80	—	—	—	—	—	—
N-2	—	—	—	106,3	3,3	16	103,6	3,1	78	—	—	—	—	—	—
1000	—	—	—	106,2	3,1	12	103,6	3,4	75	98,9	5,0	6	—	—	—

Примітка. Прочерк — не виявлено; виділені курсивом дані: C-44: структурне оточення іонів F3 не визначено, A-1, C-62: компоненти δ_3 та δ_2 , відповідно, є, найімовірніше, суперпозиції сигналів; C-61: компонента δ_{x2} за від компоненти δ_5 ; A-2 та C-63: іони F_x , найімовірніше, розташовані поза каналами; оточення іонів F2, F_x (F_{x1}) та Note. Dash — not found; marked data: C-44: the structural environment of F3 ions is unclear, as there are no the components δ_3 and δ_2 , respectively, are, most likely, the superpositions of components; C-61: the component δ_{x2} component δ_5 ; A-2 and C-63: F_x ions, most likely, are out of channels; the structural environments of F2, F_x (F_{x1}) and

п-ова [5, зразок А-4] містять незначну домішку ОН-груп.

Частину зразків прогрівали послідовно в інтервалі температур $T = 700\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ з витримкою за кожною температурою протягом 1 години.

Для зіставлення в табл. 1 наведено літературні дані дослідження природних СFAр з різних родовищ [10, 16] і штучного FAр з домішкою сурми (Sb) [12].

Методи дослідження. Основним методом дослідження був MAS ЯМР ^{19}F , окрім того використовували дані MAS ЯМР ^1H та ^{31}P та РФЛА. Спектри ЯМР реєстрували на імпульс-

спектрах MAS ЯМР ^{19}F вихідних зразків та частини spectra of the original samples and some of them heated

F_x					
F_{x1}			F_{x2}		
$-(2\text{Ca}_2, V_{\text{Ca}})F_x - \text{F(OH)} - (3\text{Ca}_2)F1 (\text{F}2) - (\text{CO}_3)_B - F_x$			$-\text{F} - (2\text{Ca}_2, V_{\text{Ca}})F_{x2} - V_x -$		
$-\delta_{x(x1)}$	$\Delta\nu$	$I_{x(x1)}$	$-\delta_{x2}$	$\Delta\nu$	I_{x2}
ppm	%		ppm	%	
—	—	—	—	—	—
88,7	5,3	4	—	—	—
88,3	7,5	8	—	—	—
88,3	5,4	11	—	—	—
89,2	4,8	12	—	—	—
89,3	4,5	8	86,0	4,5	4
88,6	3,4	8	85,8	3,4	2
88,1	4,0	8	—	—	—
88,6	6,5	9	—	—	—
89,0	3,5	10	—	—	—
90,7	8,0	11	—	—	—
91,5	6,4	7	88,2	4,2	2
91,0	5,4	5	87,2	4,0	1
91,4	4,0	3	85,8	4,5	2
—	—	—	—	—	—
87,8	3,0	1	85,8	2,3	2
88,3	3,3	2	86,0	3,2	4
—	—	—	86,0	3,3	7

оскільки домішок та молекул H_2O_s у зразку немає [2], $800\text{ }^\circ\text{C}$ частково перекривається з обертовим сателітом F_{x2} у зразках відрізняється (рис. 4); пояснення в тексті. impurity and H_2O_s molecule in this sample [2]; A-1, C-62-at $800\text{ }^\circ\text{C}$ overlaps partially with the spinning sideband of F_{x2} ions in samples differ (Fig. 4); discussions in the text.

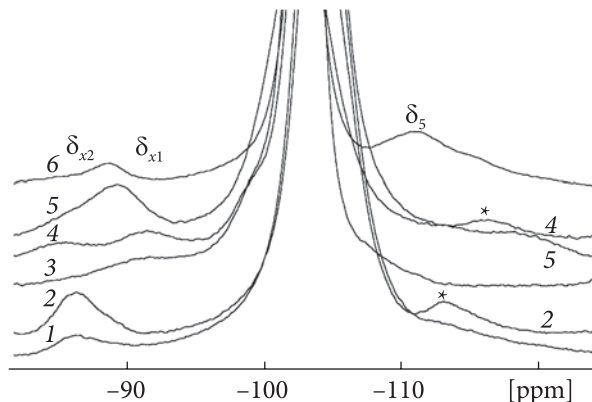


Рис. 1. Спектри MAS ЯМР ^{19}F природних (1, 2) і штучних (3–6) апатитів: 1, 2 — природні вихідні N-1 (1) та N-2 (2), 3–6 — штучні C-75 (3, 4) та C-61 (5, 6) після прогріву за $700\text{ }^\circ\text{C}$ (3, 5) та $900\text{ }^\circ\text{C}$ (4, 6) відповідно. Зірочками позначено обертові сателіти

сному спектрометрі з Фур'є-перетворенням AVANCE-400 (Bruker) за одноімпульсною програмою (zg, D = 4 с) у режимі MAS з частотою $\nu_0 = 10\text{ кГц}$ (обертання зразка під магнічним кутом) за кімнатної температури. Хімічні зсуви визначали відносно частоти Лармора для ядер ^{19}F . Розділення спектрів на компоненти (за найкращого перекривання до 98 %) проводили в програмі TopSpin 4.0.6.

Методику досліджень за методом РФЛА наведено в [4]. Точність визначення вмісту домішкових елементів становила $\approx 5\text{--}10\%$.

Результати та їхнє обговорення. Спектри MAS ЯМР ^{19}F досліджених зразків можливо розділити на декілька компонентів у діапазонах хімічних зсувів (рис. 1, криві 1 та 2, табл. 2): основні компоненти на $\delta_1 \approx -102$ і додаткові — на $\delta_2 \approx -100$, $\delta_3 \approx -96$, $\delta_4 \approx -106$, $\delta_5 \approx -110\text{ ppm}$ (найчастіше, 1 компонента) та на δ_x від -91 до $\approx -86\text{ ppm}$.

Спектри природних апатитів N-1 і N-2 подібні за формою: компонент у діапазоні від δ_2 до δ_3 немає (рис. 1, криві 1 та 2). Слід зазначити, що спектри природних магматичних СFAр із Приазов'я [4] подібні спектрам N-2, але із значно меншою, дещо різною, інтенсивністю ($\approx 1\%$ [F]) компонент δ_{x1} та δ_{x2} .

Сигнали в діапазоні δ_x спостерігаються для всіх досліджених зразків, за винятком C-44

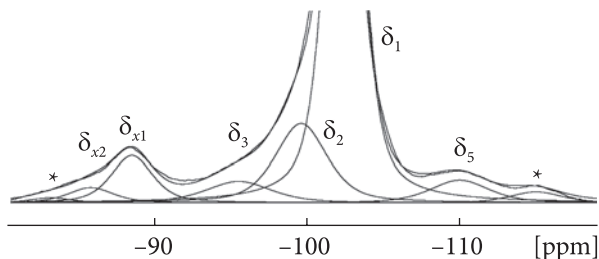


Рис. 2. Спектр MAS ЯМР ^{19}F C-61 після прогріву за 800 °С. Зірочками позначено обертові сателіти
 Fig. 2. ^{19}F MAS NMR spectrum of C-61 heated at 800 °C. Asterisks indicate spinning sidebands

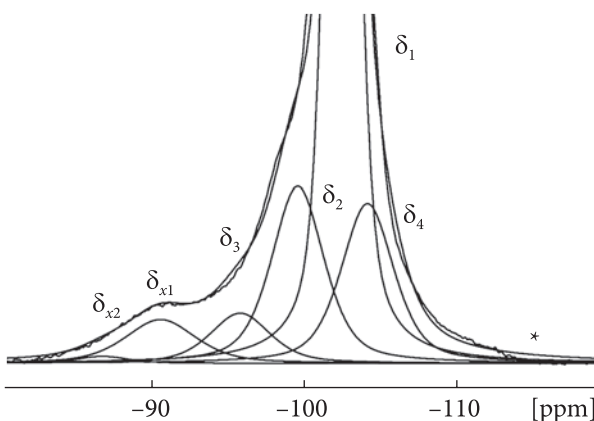


Рис. 3. Спектр MAS ЯМР ^{19}F апатиту C-75 після прогріву за 800 °С
 Fig. 3. ^{19}F MAS NMR spectrum of C-75 heated at 800 °C

(табл. 2). У спектрах штучних апатитів спостерігається одна компонента. Сигнал у спектрах природних апатитів (рис. 1) N-1 (крива 1) і та N-2 (крива 2) можливо розділити на дві компоненти з дещо різними хімічними зсувами, за нижчої інтенсивності компонент N-1.

Дослідження вихідних штучних апатитів не дало змоги встановити структурне оточення іонів F_x у частині досліджених зразків, імовірно, внаслідок їхньої низької кристалічності [2, 5]. Зазначимо, що штучні нанорозмірні CFAP значною мірою гідратовані [2]. Тому для уточнення структурного оточення іонів F_x , деякі зразки було прогріто для покращення їхньої кристалічності та дослідження змін у структурі під час дегідратації, декарбонізації та дегідроксилації. Водночас враховували, що після прогріву апатити адсорбують воду під час підготовки зразків для реєстрації спектрів MAS, але такої води значно менше, ніж до прогріву [10].

Прогрів зразків призводить до помітних змін спектрів (табл. 2). У спектрі штучного C-61 (A-B-CFAP) після прогріву за 700 °С (рис. 1, крива 5) з'являється компонента δ_{x2} , якої немає в спектрі вихідного зразка, можливо, внаслідок його значної гідратації та низької кристалічності. Після прогріву за $T = 800$ °С спостерігаються три добре розділених компоненти (рис. 2): основна на $\delta_1 \approx -103$ ppm та додаткові — на $\delta_5 \approx -110$ ppm та сигнал на ≈ -88 ppm, який можливо розділити на дві компоненти на δ_{x1} та δ_{x2} (нижчої інтенсивності).

Сигнал на δ_1 після прогріву C-61 за 800 °С (рис. 2) та 900 °С (рис. 1, крива б) можливо розділити на дві компоненти (табл. 2): основну ($\delta_1 \approx -102,5$ ppm) та додаткову, трохи зміщену у височастотну область ($\delta_2 \approx -100$ ppm). Друга компонента може бути пов'язана з дефектами, які виникають унаслідок декарбонізації фрагментів структури з іонами CO_3^{2-} .

Компонента на $\delta_5 \approx -110$ ppm проявляється після прогріву за $T = 800$ °С (рис. 2), її інтенсивність підвищується за $T = 900$ °С (рис. 1, крива б). Такої компоненти немає в спектрі вихідного C-61 і за $T = 700$ °С (рис. 1, крива 5). Виходячи з величини хімічного зсуву (табл. 2), компонента δ_5 обумовлена іонами F5 у флюоритоподібній структурі [10]. Поява такої компоненти за $T \geq 800$ °С указує на значну декарбонізацію штучного CFAP (C-61) [14] та утворення флюоритоподібних фрагментів у структурі апатиту [10] і початок її руйнації. На останнє вказують і зміни в спектрах після такого прогріву: спостерігаються значне зменшення інтенсивності компоненти δ_1 за відсутності змін параметрів компонент δ_2 та δ_{x1} (рис. 1, крива б) та поява компоненти від трикальційфосфату (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в спектрі MAS ЯМР ^{31}P (не наведено).

Штучний безкарбонатний Y-HFAP (C-75) було прогріто за тих же температур, що і C-61, для уточнення природи компонент. Спектри цих вихідних зразків майже ідентичні, за помітно різних компонентах δ_x та значно меншій ширині основної компоненти δ_1 для C-75 (табл. 2). Прогрів C-75 за 700 °С призводить до помітних змін: з'являється компонента δ_4 , компоненти δ_{x1} та δ_{x2} зміщені, компоненти δ_3 немає. У спектрі C-75 після

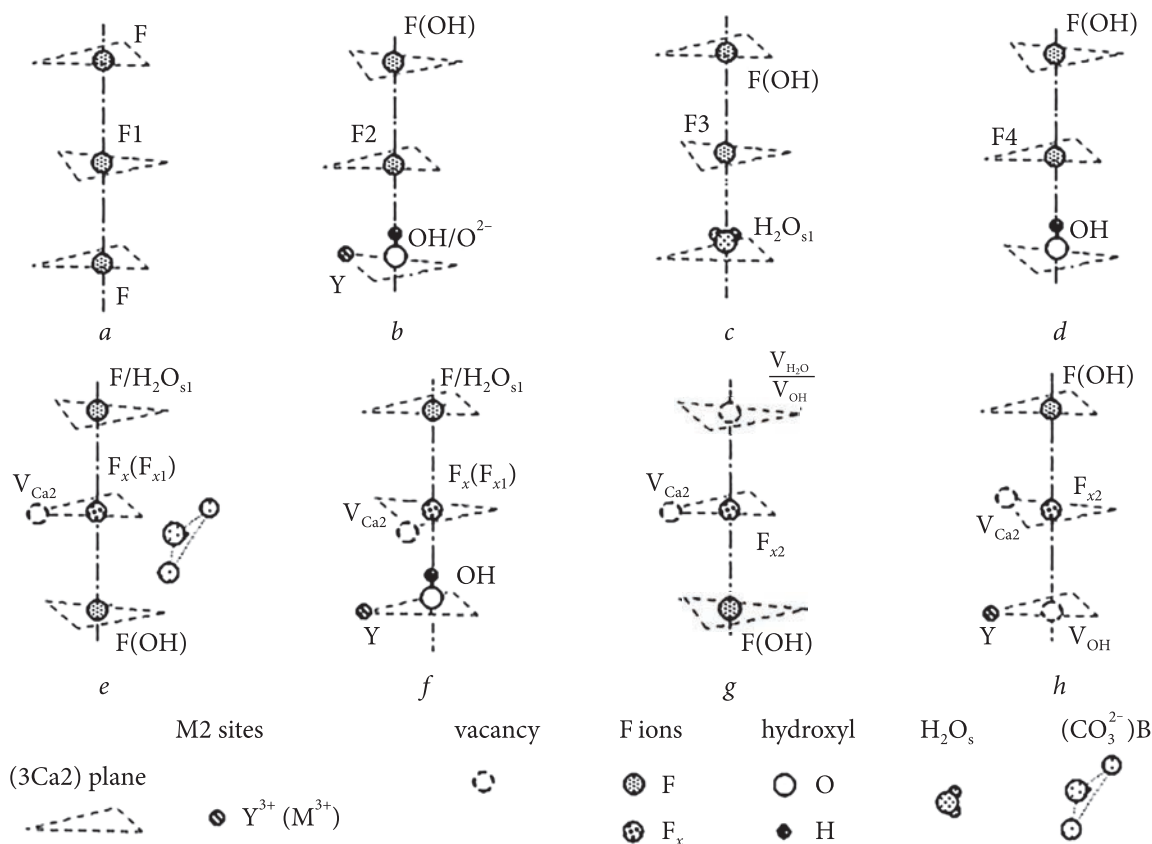


Рис. 4. Структурне оточення іонів F в досліджених зразках: в ідеальній структурі FAp (a) та поблизу дефектів, пов'язаних з входженням іонів CO_3^{2-} та/або M^{3+} (b–h): іон F2 поблизу іона Y^{3+} (b), іон F3 поблизу молекули H_2O_{s1} (c), іон F4 поблизу іону OH (d), іони $\text{F}_x(\text{F}_{x1})$ поблизу $\text{V}_{\text{Ca}2}$ та, можливо, молекули H_2O_{s1} (e, f) в CFAp (e) та Y-HFAp (f), іони F_{x2} поблизу $\text{V}_{\text{Ca}2}$ (g, h) та $\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{V}_{\text{OH}})$ в структурі апатиту (g) і V_{OH} та іона Y^{3+} в Y-HFAp (h). У REE-апатитах можливі фрагменти, подібні Y-HFAp. Позначення іонів F відповідає компонентам в спектрах MAS ЯМР ^{19}F (табл. 2). Пояснення в тексті

Fig. 4. The structural environment of F ions in studied samples: the ideal FAp structure (a) and near defects due to incorporation of CO_3^{2-} or/and M^{3+} ions (b–h): F2 ion near Y^{3+} ion (b), F3 ion near H_2O_{s1} molecule (c), F4 ion near OH ion (d), $\text{F}_x(\text{F}_{x1})$ ions near $\text{V}_{\text{Ca}2}$ and, possibly, H_2O_{s1} molecule (e, f) in CFAp (e) and Y-HFAp (f), F_{x2} ions near $\text{V}_{\text{Ca}2}$ (g, h) and $\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{V}_{\text{OH}})$ in apatite structure (g) and V_{OH} and Y^{3+} ion in Y-HFAp (h). The fragments in REE-apatites may be similar those in Y-HFAp. The designation of F ions corresponds to ^{19}F MAS NMR bands (Table 2). Explanation in the text

прогріву за 800 °C виразно проявляється компонента δ_4 помітної інтенсивності та з'являється низькоінтенсивна компонента δ_3 , без суттєвих змін інших компонент (рис. 3, табл. 2). Після прогріву C-75 за 900 °C (рис. 1, крива 4) можливо виділити компоненту δ_5 та спостерігаються наступні зміни компонент: δ_{x1} та δ_{x2} — виразно проявляються, δ_1 — значно розширена, δ_2 — інтенсивність суттєво знижується (табл. 2). Інтенсивність сигналу ЯМР ^1H (спектр не наведено) від OH-груп знижується приблизно у п'ять разів, що вказує на значну дегідроксилацію.

Прогрів C-75 за 1000 °C призводить до зникнення височастотних компонент та збіль-

шення інтенсивності компоненти δ_5 та ширини компоненти δ_1 (табл. 2). У спектрі MAS ЯМР ^1H цього зразку (не наведено) інтенсивності компонент від OH-груп дуже низькі, а у спектрі MAS ЯМР ^{31}P (не наведено) з'являється компонента від ТКФ. Це вказує на помітне руйнування структури апатиту з утворенням флюоритоподібних фрагментів у C-75 за таких температур [14]. Хімічний зсув низькочастотної компоненти δ_5 у спектрі MAS ЯМР ^{19}F (табл. 2) вказує, що структурне оточення частини іонів F (іони F5) у цьому зразку флюоритоподібне [10], неапатитове.

Прогрів природного N-2 (незначні домішки CO_2 і OH-груп) за $T = 1000$ °C практично не

вплинув на хімічний зсув та ширину основної компоненти δ_1 та додаткових компонент δ_4 і δ_{x2} , але призвів до деяких змін їхніх інтенсивностей (табл. 2). Після прогріву з'являється компонента δ_2 малої інтенсивності, компоненти δ_{x1} немає. Ці зміни пов'язані з декарбонізацією та дегідроксилацією структури [10, 14].

Структурне оточення іонів F у досліджених апатитах помітно відрізняється від ідеальної структури FAp. Іони F займають декілька типів структурних позицій, що показують компоненти в трьох діапазонах хімічних зсувів у спектрах MAS ЯМР ^{19}F (табл. 2).

Іони F1 в структурі FAp, у фрагментах F — $(3\text{Ca}_2)\text{F}_1$ — F в каналах (рис. 4, а), проявляються на хімічному зсуві $\delta_1 \approx -102,5$ ppm [2, 4, 5, 15, 16 та ін.]. Компонента δ_1 спостерігається, як правило, завжди в максимальній інтенсивності, зокрема, і в досліджуваних зразках (табл. 2). Незначні відхилення від такого хімічного зсуву пов'язані з наявністю ізоморфних домішок в структурному оточенні іонів F.

Іони F2. Компонента на $\delta_2 \approx -100$ ppm спостерігалася в спектрах штучних REE-НFAp, синтезованих за низької температури у водному середовищі [5], але відсутня у спектрах природних апатитів [4, 10, 16]. Подібна компонента в спектрі високотемпературного Ca(Sb)-FAp, зміщена на $\approx +4,5$ ppm відносно основного F, співвідноситься з іонами F поблизу іонів Sb^{3+} [12]. Електровід'ємності (χ) та радіуси (R) іонів у ряду Sb^{3+} , Y^{3+} та Ca^{2+} , відповідно, зменшуються та збільшуються: $\chi = 1,98; 1,26$ та $1,08$ та $R = 0,06; 0,09$ та $0,10$ нм [1]. Тому високочастотний зсув на $\approx +2,5$ ppm компоненти δ_2 , відносно основного F, у спектрі С-75 (Y-НFAp) (табл. 2) може бути обумовлений іонами Y^{3+} в оточенні іонів F2 у каналах. Відповідні фрагменти структури С-75 можливо представити у вигляді — $(3\text{Ca}_2)\text{F}_2$ — $(2\text{Ca}_2, \text{Y}_2)\text{OH}$ — (рис. 4, б), враховуючи, що іони Y^{3+} у С-75 заселяють позиції Ca2 біля іонів OH [5]. На це вказують і зміни в спектрах С-75 унаслідок прогріву. В спектрі вихідного зразка, значно гідратованого [5], компоненти δ_2 немає. Після прогріву С-75 за всіх температур ця компонента виразно виділяється, і після дегідратації зразка за $T = 700$ °C та з помітною інтенсивністю і за

$T = 1000$ °C (табл. 2). Невеликі зміщення δ_2 за високої термостабільності фрагментів з іонами F2 можливо пояснити наявністю іонів O^{2-} у найближчому оточенні (рис. 4, б, фрагмент з іоном O^{2-}). Такі іони з'являються в частині позицій іонів OH за високих температур унаслідок дегідроксилації ($2\text{OH}^- \rightarrow \text{V}_{\text{OH}} + \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$) [14].

Подібну компоненту, зміщену на $\approx +2$ ppm відносно основного F, можливо виділити (зі значно гіршим розділенням) у спектрах С-61 після прогріву та деяких CFAp (рис. 2, табл. 2). У спектрах цих апатитів компонента δ_2 може бути пов'язана з іонами F2 поблизу структурних дефектів, які виникають внаслідок гетеровалентного ізоморфізму за схемою $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$, можливо, іонів Na та/або молекул H_2O_s (поза каналами, можливо, в V_{Ca_2}). На це вказує і висока інтенсивність компоненти в такому діапазоні в спектрі С-62 (табл. 2) з підвищеним вмістом Na та структурної води [2]. Імовірніше, ця компонента є суперпозицією сигналів від іонів F у декількох типах структурного оточення.

Іони F3 біля фіксованих молекул води в каналах апатиту, у фрагментах — F3 — H_2O_{s1} — (рис. 4, с), проявляються на хімічному зсуві $\approx -96,5$ ppm, за даними MAS ЯМР ^{19}F [15]. Інтенсивність цієї компоненти суттєво підвищується за значної гідратації зразків [4, 15]. Молекули H_2O_s в А-2 та С-75 займають здебільшого позиції в каналах, на що вказує величина δ_3 (табл. 2). Більша частина молекул H_2O_s в А-1 та С-61 ($\delta_3 \leq -96,5$ ppm) та, щонайменше, частина таких молекул в С-60 займають позиції у каналах. Водночас сигнал на такому хімічному зсуві може бути обумовлений іонами F і в іншому оточенні, поблизу фіксованих молекул структурної води у вакансіях поза каналами та/або інтерстиціях [2, 5, 10, 15 та ін.].

Іони F4 та F5. Компоненти, зміщені в низькочастотну область відносно основного F (табл. 2), обумовлені іонами F, електронне екранування яких підвищене [7], відносно F в каналах фторapatиту. Умовно їх можливо розділити на компоненти на хімічних зсувах δ_4 (від -104 до -108 ppm) та δ_5 (від -108 до -110 ppm).

У спектрі вихідного С-75 (Y-НFAp) такі компоненти не спостерігаються. Після про-

гріву С-75 (табл. 2) за 700 °С можливо виділити компоненту δ_4 , інтенсивність якої помітно підвищується за 800 °С (рис. 3). Це може бути пов'язане з покращенням роздільної здатності компонент спектра внаслідок зменшення ресорбції води. В Y-HFAP помітний вміст фрагментів OH – F у каналах за співвідношення F:OH \approx 1:1 [5]. Електронне екранування іонів F4 у таких фрагментах підвищене за рахунок водневого зв'язку OH...F [7]. Тому, виходячи з величини хімічного зсуву, компоненту δ_4 у спектрі С-75 після прогріву за $T = 700$ та 800 °С можливо віднести до іонів F4 у фрагментах — (3Ca2)F4 — HO — структури апатиту (рис. 4, d). Структурні позиції іонів F у таких фрагментах подібні іонам F1 у структурі FAP. Віднесення компоненти δ_4 до фрагментів OH – F підтверджується спектрами крос-поляризації MAS ЯМР $^1\text{H} - ^{19}\text{F}$ [15], які показують прямий хімічний зв'язок в структурі апатиту між H та F для компоненти MAS ЯМР ^{19}F на такому хімічному зсуві.

Компонента δ_5 у спектрах С-75 та С-61 після прогріву за високих температур, найімовірніше, пов'язана з іонами F5 у флюоритоподібних фрагментах, що відзначалося.

Низькочастотні компоненти значної інтенсивності виразно проявляються в спектрах апатитів з підвищеним вмістом фтору, С-44 та А-2 (табл. 2). Структури цих апатитів більш та менш кристалічні, відповідно, на що вказує ширина лінії δ_1 . За даними MAS ЯМР ^1H , у цих зразках наявні OH-групи, в А-2, окрім того, — структурна вода [2]. Отримані результати (табл. 2) показують, що в FAP без домішок (С-44) та В-СFAP (А-2) структурне оточення частини фтору неапатитове. Виходячи з величини хімічного зсуву δ_5 , іони F5 впроваджені, найімовірніше, в домішках нанофаз флюориту [10] та/або аморфній структурі Ca – F, формування якої можливе [15] за умов синтезу цих наноапатитів [2]. В С-44, окрім того, є іони F4 в структурі апатиту (рис. 4, d).

У спектрах природних N-1 та N-2, які містять OH-групи, інтенсивність низькочастотної компоненти δ_4 практично однакова, причому прогрів N-2 за $T = 1000$ °С майже не впливає на її параметри (табл. 2). Такий прогрів призводить до часткової дегідроксилації

природних магматичних REE-CFAP із Приазов'я, за зниження вмісту OH-груп не більше ніж вдвічі [4]. Тому, виходячи з наведеного і величини хімічного зсуву, можливо припустити, що низькочастотна компонента в спектрах N-1 та N-2 обумовлена іонами F4 у фрагментах OH – F4 – F в структурі апатиту (рис. 4, d).

Отже, компоненти в діапазоні хімічних зсувів від δ_4 до δ_5 у спектрах досліджених зразків (табл. 2) можуть бути обумовлені іонами F4 у фрагментах — F — (3Ca2)F4 — HO — у структурі апатиту (рис. 4, d) та іонами F5 у неапатитовій структурі — у домішках флюоритоподібних фаз, та/або аморфній структурі Ca – F [10, 15].

Іони F_x . Компоненти в діапазоні хімічних зсувів δ_x від -86 до -88 ppm характерні для CFAP [4, 10, 16 тощо]. Їх пов'язують з іонами F_x у позиціях поза каналами за вмісту F і вище стехіометричного [10], й приблизно стехіометричному [16].

У спектрах вихідних природних N-1 та N-2 можливо виділити дві компоненти в такому діапазоні, інтенсивніша компонента δ_{x2} зміщена на $\approx +2$ ppm, відносно δ_{x1} (табл. 2). Розділення сигналу на δ_x на дві компоненти спостерігається і після прогріву синтетичних С-75 та С-61 за $T = 700$ °С: у спектрах спостерігається компонента приблизно на такому ж хімічному зсуві δ_{x1} ($\approx \delta_x$) та менш інтенсивна компонента на δ_{x2} , зміщена на $\approx +3$ ppm (табл. 2).

Подвійні компоненти у такому діапазоні в спектрах MAS ЯМР ^{19}F CFAP раніше не спостерігали [10, 16]. Зміщення компоненти δ_{x1} , відносно основного сигналу на δ_1 , для досліджених апатитів становить $\approx +14$ ppm (табл. 2), тобто приблизно співпадає з таким для CFAP А-В-типу, за даними [10, 16]. Високочастотне зміщення другої компоненти δ_{x2} , стосовно основного сигналу, в спектрах синтетичних С-75 та С-61 після прогріву та природних N-1 та N-2 ще вище, становить $\geq +15$ ppm (табл. 2).

Досліджені апатити помітно відрізняються за хімічним складом (табл. 1). Тому, щоб зробити висновки про наявність певних структурних дефектів у оточенні іонів F_x у зразках, необхідно детальніше розглянути можливі схеми ізоморфних заміщень у них.

Ізоморфні заміщення в досліджених апатитах. У синтезованих СFAр (табл. 1), які містять іони M^+ ($M^+ = Na, NH_4^+$) [2], можливі поширені схеми ізоморфізму, пов'язаного із входженням іонів CO_3^{2-} у структуру апатиту за умов синтезу у водному середовищі за низьких температур [8, 9]: $Ca^{2+} + PO_4^{3-} \rightarrow M^+ + (CO_3^{2-})_B$, $Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow V_{Ca} + 2(CO_3^{2-})_B$, $Ca^{2+} + F^- \rightarrow M^+ + V_F (H_2O_{s1})$ та $Ca^{2+} + PO_4^{3-} + F^- \rightarrow V_{Ca} + (CO_3^{2-})_B + V_F (H_2O_{s1})$. В А-В-СFAр (табл. 1) входження невеликої частини іонів CO_3^{2-} ($\approx 7\% CO_2$) у канали відбувалося, найімовірніше, під час заміщень В-типу [8]: $PO_4^{3-} + F^- \rightarrow (CO_3^{2-})_B + (CO_3^{2-})_A$. Такі процеси супроводжувалися заміщеннями, які супроводжувалися утворенням V_F у каналах, оскільки іон $(CO_3^{2-})_A$ займає дві позиції в каналах [8]. Отже, в карбонатапатитах з домішкою іонів M^+ можуть мати місце заміщення як без утворення вакансій, так і з утворенням вакансій Ca та/або в каналах для збереження балансу зарядів.

У досліджених REE-apatитах (Y-HFAр, N-1 та N-2) можливі схеми ізоморфізму $Ca^{2+} \rightarrow M^{3+}$, поширені в апатитах [3, 5]: $2Ca^{2+} \rightarrow M^+ + M^{3+}$ та $3Ca^{2+} \rightarrow V_{Ca} + 2M^{3+}$, де $M^+ = Na, NH_4^+$, $M^{3+} = REE^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$ та ін. (табл. 1, примітка). Водночас варто зазначити, що домішки Al, Fe та ряду іонів M^{3+} в N-1 та N-2 можливі не в структурі апатиту, а в домішках інших мінералів.

Загалом кристалохімічна формула досліджених апатитів має вигляд $(Ca_{10-(y+q)}(M^+, M^{3+})_q V_y)_{10}[(PO_4)_{6-s}(CO_3)_s]_6[(F,OH)_{2-2t-w}(CO_3)_t (V, H_2O_{s1})_w]_2$. У штучних С-44 та СFAр немає іонів M^{3+} , у безкарбонатних апатитах — іонів CO_3^{2-} , у В-СFAр — іонів $(CO_3^{2-})_A$ у каналах. Слід зазначити, що в структурі апатиту іони Ca займають обидві структурні позиції, M1 (40%) та M2 (60%) [8, 9]. Входження іонів M^+ і M^{3+} та утворення вакансій можливі в обох типах позицій, залежно від хімічного складу апатиту [5, 8 та посилання в цих роботах].

Виходячи з наведеного, найближче оточення іонів F в досліджених апатитах може бути подібним (рис. 4), унаслідок ізоморфізму за наведених схем.

Особливості структурного оточення іонів F_x , F_{x1} та F_{x2} . Результати дослідження (табл. 2) показують, що іони F_x містяться у фторапатитах з ізоморфними домішками.

Виходячи з схем ізоморфних заміщень в апатитах [3, 8–10], можна вважати, що вміст і структурні позиції іонів F_x в таких зразках визначаються насамперед вмістом F і типом ізоморфізму. На це вказує і те, що іонів F_x немає в штучному С-44, структура якого являє собою фторапатит високої кристалічності із домішками неапатитових нанофаз, за вмісту F вище стехіометричного без ізоморфних домішок (табл. 1).

СFAр з вмістом F вище стехіометричного ($>3,8\text{ wt}\%$). Помітно різні величини δ_x у спектрах С-63 та А-2 (табл. 2) показують, що структурне оточення іонів F_x в цих апатитах відрізняється. Структурне оточення іонів F_x в С-63 подібне, в А-2 — декількох типів, на що вказують відносно вузька та помітно широка компоненти δ_x відповідно. Вміст F в С-63 та А-2, за виключенням іонів F4 (F5) та F_x (табл. 2), трохи нижче стехіометричного: $\approx 3,6$ та $3,7\text{ wt}\%$, відповідно. Слід зазначити, що в цих зразках є ОН-групи [2], а в С-63, окрім того, іони $(CO_3^{2-})_A$ у каналах (табл. 1). Тому, найімовірніше, іони F_x у цих апатитах впроваджені поза каналами, можливо, як дефекти, супутні заміщенням іонами CO_3^{2-} у позиціях PO_4 -тетраєдрів та/або на межах неапатитових нанофаз, особливо, в А-2. Цей апатит відрізняється від решти досліджених СFAр помітним вмістом таких фаз та низькою кристалічністю структури, на що вказують значні інтенсивність компоненти δ_5 та ширина компоненти δ_1 , відповідно (табл. 2). Для встановлення позицій іонів F_x у цих зразках необхідні додаткові дослідження.

В апатитах з вмістом F не вище стехіометричного ($\leq 3,7\text{ wt}\%$) іони F_x можуть бути впроваджені в каналах. Структурне оточення таких іонів F_x необхідно розглядати, виходячи з величини хімічного зсуву компоненти δ_x (табл. 2), яка визначається електронним екрануванням ядер ^{19}F [7]. Екранування ядер ^{19}F у фторапатитах з домішкою ОН-груп, у фрагментах — $(3Ca_2)F$ — (рис. 4, а), обумовлюють, в основному, три іони Ca2 [6]. Зміна в заселенні цих позицій за різних схем ізоморфізму буде призводити до появи нееквівалентних позицій іонів F. Виходячи з наведених схем ізоморфізму та загальної кристалохімічної формули зразків, у синтезованих апатитах з вмістом $F \leq 3,7\text{ wt}\%$ помітний

вміст вакансій Ca, особливо, за низького вмісту Na (табл. 1). Це дає підставу вважати, що зменшення екранування ядер $^{19}\text{F}_x$ ($^{19}\text{F}_{x1}$) у каналах може бути пов'язане з наявністю вакансій у найближчих позиціях Ca ($V_{\text{Ca}2}$) та/або, можливо, аніонних вакансій в каналах (V_X). Вакансії Ca можливі в обох типах позицій, M1 та M2 [8]. Вакансія Ca1 може впливати на сигнал MAS ЯМР ^{19}F від іонів F у каналах, але значно менше, унаслідок помітно більшої віддаленості: $|\text{F} - \text{Ca}1| \approx \approx 0,57$ нм, за даними [8].

Штучний безкарбонатний Y-HFAP (C-75) за складом і структурою представляє собою апатит досить високої кристалічності [5]. На це вказує і досить низька ширина основного сигналу на δ_1 , на яку практично не впливає прогрів до 1000 °C (табл. 2). Тому іони F_x поза каналами в структурі апатиту в C-75 відсутні.

Параметри компонент у спектрі вихідного Y-HFAP приблизно такі, як і аналогічних компонент для частини досліджених CFAP (табл. 2). Хімічний склад цих зразків помітно різний (табл. 1). Це вказує на подібне структурне оточення іонів F у структурі апатиту (F1) та біля молекул H_2O_{s1} (F3) та іонів F_x в Y-HFAP та CFAP. В оточенні іонів F3 в цих зразках наявні вакансії в каналах, зайняті молекулами H_2O_{s1} . Виходячи з цього і найімовірніших схем ізоморфізму в досліджених апатитах, можливо припустити, що в цих апатитах наявні й вакансії поза каналами, в позиціях Ca.

Зіставлення хімічного складу та параметрів компонент у спектрі вихідного C-75 та решти зразків та зміни у спектрах унаслідок підвищення температури прогріву (табл. 2) показують таке. Іони F_x у вихідному Y-HFAP розміщені в каналах біля вакансій $\text{Ca}2$ ($V_{\text{Ca}2}$), в декількох типах структурного оточення, що відображає помітна ширина сигналу на δ_x (табл. 2). В оточенні іонів F_x є іони Y^{3+} (в позиціях $\text{Ca}2$), OH-групи та молекули H_2O_{s1} (в каналах). Іони Y^{3+} розміщені і поблизу іонів F_{x1} та F_{x2} в C-75 після прогріву. Заряд, електровід'ємність та радіус іонів Y^{3+} та Ca помітно різні. Це пояснює помітне зміщення компонент у діапазоні δ_x , за винятком δ_{x2} за $T = 900$ °C, у спектрах C-75, вихідного і після прогріву, від решти досліджених зразків (табл. 2). На наявність молекул H_2O_{s1} та OH-

груп поблизу іонів F_x вказують зміни в спектрі після прогріву: розщеплення сигналу на δ_x на дві компоненти за $T = 700$ °C та відсутність компонент δ_x за $T = 1000$ °C.

Сигнал на δ_{x1} після прогріву Y-HFAP при $T = 700\text{—}900$ °C та, головним чином, δ_x у спектрі вихідного зразка обумовлюють іони F_{x1} у фрагментах — F — ($2\text{Ca}2, V_{\text{Ca}}$) F_{x1} — ($2\text{Ca}2, \text{Y}2$)OH — (рис. 4, f). Зниження інтенсивності компоненти δ_{x1} за підвищених температур прогріву (табл. 2) може бути пов'язане із зниженням вмісту OH-груп та V_{Ca} унаслідок трансформацій структури під час прогріву та формування кристалічнішої структури [14] та, ймовірно, неапатитових нанофаз (табл. 2, іони F5) у таких локальних областях.

Підвищення інтенсивності компоненти δ_{x2} за $T = 900$ °C (табл. 2) вказує на зв'язок іонів F_{x2} з вакансіями в каналах. Це можливо пояснити так. У вихідному Y-HFAP частина іонів F_x знаходиться поблизу молекул H_2O_{s1} у каналах (рис. 4, f, фрагмент — H_2O_{s1} — ($2\text{Ca}2, V_{\text{Ca}}$) F_x —). Унаслідок дегідратації під час прогріву за $T = 700$ °C у таких фрагментах в каналах з'являються вакансії V_X (у вихідному зразку зайняті молекулами H_2O_{s1}). Це призводить до зниження електронного екранування на найближчих іонах фтору, які після прогріву проявляються на δ_{x2} (табл. 2). Тому найімовірніше, що іони F_{x2} у C-75 після прогріву розташовані поблизу подвійних вакансій та іонів OH у фрагментах — $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — ($2\text{Ca}2, V_{\text{Ca}2}$) F_{x2} — ($2\text{Ca}2, \text{Y}2$)OH —. Прогрів Y-HFAP до $T = 900$ °C призводить до часткової дегідроксилації структури [14] та, відповідно, появи додаткових вакансій у каналах (V_{OH}). Підвищення інтенсивності компоненти δ_{x2} після прогріву можливо пояснити збільшенням кількості подвійних вакансій поблизу частини іонів F, у фрагментах — ($2\text{Ca}2, V_{\text{Ca}}$) F_{x2} — ($2\text{Ca}2, \text{Y}2$) V_{OH} — (рис. 4, h). Отже, зниження електронного екранування ядер $^{19}\text{F}_{x2}$ відносно ядер $^{19}\text{F}_{x1}$, може бути пов'язане з наявністю подвійних вакансій в оточенні іонів F_{x2} .

Синтетичні CFAP. Слід зазначити, що входження іонів F поза каналами припускалося в природних CFAP з осадових порід з приблизно стехіометричним вмістом F за значного ступеня заміщень $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ [11, 16]. Для таких апатитів, окрім того, характер-

ні заміщення $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$ та $\text{F} \rightarrow \text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{s1}}$, у співвідношенні 1:1:1 [11] або $\text{F} \rightarrow (\text{CO}_3^{2-})_{\text{A}}$ (табл. 1, #N-3) [16].

Досліджені синтетичні нанорозмірні CFAP з вмістом $\text{F} \leq 3,7 \text{ wt\%}$ помітно відрізняються від апатитів [11, 16] за хімічним складом (табл. 1): ступінь заміщень $\text{F} \rightarrow \text{OH}$, $(\text{CO}_3^{2-})_{\text{A}}$ незначна (або іонів $(\text{CO}_3^{2-})_{\text{A}}$ немає) за значного вмісту структурної води та різного вмісту іонів Na [2]. Тому, ймовірно, іони F_x у цих апатитах розміщені в каналах, виходячи з низького вмісту ізоморфних домішок у каналах та входження молекул H_2O_s у частині зразків, можливо, поза каналами (табл. 2). Вміст іонів F_x в досліджених синтетичних CFAP з $\text{F} \leq 3,7 \text{ wt\%}$ приблизно пропорційний вмісту CO_2 (табл. 1). Співставляючи хімічні зсуви компонент δ_x у спектрах цих зразків (табл. 2), можливо зробити припущення відносно структурного оточення іонів F_x у них.

У С-60 вміст $\text{Na} \approx 0$ (табл. 1), тому заміщення В-типу супроводжувалися загалом формуванням вакансій Ca . Іони F_x у цьому зразку знаходяться у каналах поблизу V_{Ca} та, можливо, $(\text{CO}_3)_{\text{B}}$ -груп (рис. 4, е). Можливо, в С-60 наявні структурні кластери іонів F_2 , F_3 та F_x , на що вказує практично однаковий вміст цих іонів (табл. 2).

В А-1 та С-62, найімовірно, іони F_x знаходяться поблизу вакансій Ca_2 , у фрагментах $\text{F} - (2\text{Ca}_2, V_{\text{Ca}_2})\text{F}_x - \text{F}(\text{OH})$ поблизу іонів $(\text{CO}_3^{2-})_{\text{B}}$ (рис. 4, е), враховуючи, що формування V_{Ca} супроводжує карбонатні заміщення В-типу за умов синтезу. На це вказують однакові величини δ_x для цих апатитів та те, що молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{s1}}$ у каналах С-62 немає (табл. 2), за високого вмісту Na (табл. 1). Поблизу таких фрагментів можуть бути впроваджені іони Na (не показано на рис. 4, е).

У С-61 (з помітним вмістом Na) структурне оточення іонів F_x , різне, що показує розщеплення сигналу на дві компоненти після прогріву за $T = 700^\circ\text{C}$ (табл. 2). Найімовірно, іони F_x у цьому апатиті розташовані у каналах поблизу V_{Ca_2} та $(\text{CO}_3)_{\text{B}}$ -груп (рис. 4, е), подібно іонам F_x в С-62. Низькочастотне зміщення компоненти δ_x у спектрі С-61, відносно С-62 (табл. 2), вказує на те, що структурне оточення іонів F_x у цих зразках відрізняється. Це може бути пов'язано з наявністю (відсутністю) молекул H_2O_s та/або іонів Na по-

близу іонів F_x . Особливості структури цих зразків обумовлені їхнім хімічним складом, помітно вищому вмісту CO_2 за нижчого вмісту Na в С-61, відносно С-62 (табл. 1).

Структурне оточення іонів F_{x1} в С-61 трансформується з підвищенням температури прогріву (що показує зміщення сигналу на δ_{x1}), але їхній вміст не змінюється (табл. 2), навіть після декарбонізації зразка за $T = 900^\circ\text{C}$ [14]. Це можливо пояснити так. За нижчих температур іони F_{x1} розташовані поблизу V_{Ca} та $(\text{CO}_3)_{\text{B}}$ -груп (рис. 4, е). Після прогріву за $T = 900^\circ\text{C}$ в оточенні іонів F_{x1} немає $(\text{CO}_3)_{\text{B}}$ -групи, унаслідок декарбонізації, але наявні одинарні вакансії: V_{Ca} (рис. 4, е, $(\text{CO}_3)_{\text{B}}$ -групи немає) або V_{OH} (не показано на рис. 4), останні могли з'явитися внаслідок часткової дегідроксилації під час прогріву [14].

Компонента δ_{x2} у спектрі С-61 проявляється за $T = 700$ і 800°C , але вона зникає за $T = 900^\circ\text{C}$ (табл. 2), після декарбонізації зразка. За $T = 700^\circ\text{C}$ у каналах з'являються вакансії внаслідок видалення молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{s1}}$ під час дегідратації. Це дає підставу вважати, що в структурному оточенні іонів F_{x2} у цьому зразку наявні $(\text{CO}_3)_{\text{B}}$ -групи, вакансії V_{Ca_2} та $V_{\text{H}_2\text{O}}$ (рис. 4, г, $(\text{CO}_3)_{\text{B}}$ -група не показана). У спектрі вихідного зразка ці іони проявлялися на δ_x (рис. 4, е, фрагмент — $\text{H}_2\text{O}_{\text{s1}} - (2\text{Ca}_2, V_{\text{Ca}})\text{F}_x -$, поблизу $(\text{CO}_3)_{\text{B}}$ -група).

Природні апатити N-1 та N-2. У спектрах можливо виділити дві компоненти в діапазоні δ_x , причому компонента δ_{x2} інтенсивніша, в порівнянні з синтетичними С-75 та С-61 після прогріву (табл. 2). Хімічний зсув компонент δ_{x1} у спектрах N-1 та N-2 дещо інший, компонент δ_{x2} — практично співпадає з таким для С-75 після прогріву за $T = 900^\circ\text{C}$ (табл. 2). Прогрів N-2 до $T = 1000^\circ\text{C}$ призводить до зникнення компоненти δ_{x1} за невеликого підвищення інтенсивності компоненти δ_{x2} , але не впливає на її хімічний зсув та ширину (табл. 2). Це вказує на те, що структурне оточення іонів F_{x1} та F_{x2} у N-2, як і в синтетичних зразках, різне. Зміни в спектрі N-2 після прогріву до температур декарбонізації та дегідроксилації апатиту [14] показують, що іони F_{x1} у цьому зразку знаходяться поблизу CO_3^{2-} та/або OH -груп, іони F_{x2} — дистанційовані від таких груп.

Співвідношення інтенсивностей високо-частотних компонент у спектрах N-1 та N-2 становить $\approx 1:2$ (табл. 2). За даними РФЛА (табл. 1, примітка), у цих зразках приблизно таке співвідношення вмісту La. В апатитах La займає позиції Ca2 [5 та посилання в роботі]. Це може вказувати на те, що іони F_{x1} та F_{x2} в N-1 та N-2 розташовані поблизу іонів La^{3+} , але, можливо, і в домішках інших мінералів. Слід зазначити, що вміст домішкових елементів у N-1 та N-2 має оцінювальний характер, дані по природних апатитах наведено лише для порівняння з штучними, тому детально не аналізуються.

Взаємозв'язок структурних дефектів та іонів F_x . Слід зазначити, що CO_3 -груп немає у безкарбонатному Y-HFAP (C-75) та CFAP (C-61) після його значної декарбонізації під час прогріву до високих температур. Тому компоненти в діапазоні δ_x у спектрах цих зразків (табл. 2) обумовлені іонами F_x у подібному структурному оточенні, яке містить одинарні або подвійні вакансії.

Переконливим доказом зв'язку між кількістю вакансій та іонів F_x в безкарбонатному Y-HFAP ($F:OH \approx 1:1$ [5]) є збільшення інтенсивності компоненти δ_{x2} , при зниженні — компоненти δ_{x1} , внаслідок прогріву C-75 до $T = 900$ °C (табл. 2). За таких температур у каналах Y-HFAP утворюються вакансії (V_{OH}) унаслідок видалення частини іонів OH при частковій дегідроксилації [14]. Як відзначалося, такі зміни у спектрі вказують, що іони F_{x2} у прогрітому Y-HFAP розташовані поблизу V_{Ca2} та V_X (в каналах), тому зниження електронного екранування ядер $^{19}F_{x2}$, відносно ядер $^{19}F_{x1}$ у досліджених зразках можливо пояснити наявністю подвійних вакансій.

Отримані результати узгоджуються з дослідженням фторапатиту за допомогою методу крос-поляризації MAS ЯМР $^1H - ^{19}F$ [15], за яким позиції F3 та F_x доступні, а F1 та F4 — недоступні для молекул H_2O . Поблизу доступних позицій F3 та F_x можуть бути вакансії, зайняті молекулами H_2O_s або вільні, відповідно. Це пояснює різні хімічні зсуви компонент δ_3 та δ_x у спектрах досліджених зразків (табл. 2). Отже, наявність вакансій в структурі апатиту, частина з яких може бути зайнята молекулами H_2O_s при їхньому значному вмісті, обумовлює появу двох неекві-

валентних позицій іонів фтору: іони F3 знаходяться поблизу одинарних вакансій (рис. 4, c), іони F_x — в оточенні подвійних вакансій (рис. 4, e), можливо, поблизу CO_3 -груп за їхньої наявності в структурі. Прогрів апатиту за відносно невеликих температур призводить до суттєвих змін електронного екранування таких іонів F, унаслідок появи вільних вакансій в їхньому оточенні під час дегідратації, що показують зміни в спектрах C-75 та C-61 (табл. 2), обговорені вище.

Результати проведеного дослідження показують, що в спектрах фторвмісних апатитів з вмістом F не вище стехіометричного ($\leq 3,7$ wt%), компоненти δ_{x1} можуть бути обумовлені іонами F, поблизу яких є одна вакансія, V_{Ca2} або V_X (в каналі), компоненти δ_{x2} — іонами F поблизу подвійних вакансій, V_{Ca} і V_X . Тобто інтенсивність компонент δ_{x1} та δ_{x2} приблизно відображає кількість одинарних та подвійних катіонних і аніонних вакансій в структурі таких фторапатитів. Це узгоджується з тим, що іонів F_x помітно менше в CFAP з приблизно однаковим вмістом F і вищим вмістом Na (табл. 1). Вхідження в структуру Na під час карбонатних заміщень повинно призводити до зменшення вмісту V_{Ca} , що впливає із наведених схем ізоморфізму. Отже, загалом простежується зв'язок між вмістом V_{Ca} та іонів F_x , тобто, інтенсивність компоненти δ_x наближено відображає кількість вакансій Ca в структурі зразка.

У спектрах CFAP з вмістом F вище стехіометричного компоненти δ_x можуть бути пов'язані з іонами F_x у структурі апатиту поза каналами, які супроводжували входження іонів $(CO_3^{2-})_B$, але наявність у цьому діапазоні компонент від домішок інших мінералів не дає змогу їх виділити. Проведене дослідження не заперечує можливості входження іонів F_x у позиції поза каналами та наявності гіпотетичних іонів $[CO_3F_x]^{3-B}$ [11, 16], але в досліджених CFAP з вмістом F $\approx 3,7$ wt% таких іонів, найімовірніше, немає.

Структурні вакансії, які виникають за гетеровалентного ізоморфізму за схемами $PO_4^{3-} \rightarrow CO_3^{2-}$ та/або $Ca^{2+} \rightarrow M^{3+}$, можуть бути спільною ознакою фторапатитів із вмістом F не вище стехіометричного, різного складу і походження. Вміст іонів F_x (тобто приблизно вміст таких вакансій) у досліджених апати-

тах з $F \leq 3,7 \text{ wt\%}$ (табл. 2) і наведених в літературі [10, 16] становить до 12 % F (табл. 1). Вміст іонів F_x добре узгоджується із результатами дослідження природних СФАР різного генезису, в яких, за даними хімічного аналізу, ступінь заміщення $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ становить загалом до 10 %, але може бути наявний "надлишковий" F поза каналами [11 та посилання в роботі]. Отже, спостерігається взаємозв'язок між вмістом іонів F_x (за даними MAS ЯМР ^{19}F) та іонів $(\text{CO}_3^{2-})_B$ у карбонатапатитах. Вхідження іонів CO_3^{2-} у структуру призводить до порушення балансу зарядів, що може бути компенсовано або входженням "надлишкових" іонів F_x поза каналами, або утворенням вакансій (Ca та/або в каналах), залежно від умов кристалізації.

Оцінка вмісту вакансій за спектрами MAS ЯМР ^{19}F має суттєве значення для дослідження особливостей структури природних, синтетичних і біогенних апатитів, оскільки структурні вакансії помітно впливають на фізико-хімічні властивості апатиту. Результати, отримані за даними ЯМР ^{19}F , можуть бути використані при дослідженнях властивостей біогенних апатитів та їхніх штучних аналогів та розробки технологій синтезу матеріалів широкого призначення, зокрема біосумісних, на основі синтетичних СФАР та HFAR [2, 5, 15 тощо].

Висновки. 1. Встановлено, що у всіх досліджених зразках з ізоморфними домішками є іони фтору в структурному оточенні, що помітно відрізняється від ідеальної структури апатиту (іони F_x), які обумовлюють сигнали на $\delta_x \approx -91 \div -86 \text{ ppm}$. Іони фтору в зразках розташовані у каналах, у декількох типах фрагментів: іони F1 — в ідеальній структурі фторапатиту, іони F2 — поблизу структурних дефектів у позиціях Ca (іонів M^{3+} , мож-

ливо, M^+ та/або молекул H_2O_s), іони F3 — біля молекул H_2O_{s1} , фіксованих у каналах та, в деяких зразках іони F4 — біля OH-груп. У частині зразків є іони F5 у домішкових мінеральних фазах або фрагментах руйнування структури апатиту.

2. Показано, що сигнали у діапазоні δ_x у спектрах безкарбонатних зразків пов'язані з іонами F_x у каналах поблизу вакансій (Ca або/та в каналах), які виникають внаслідок гетеровалентного ізоморфізму за схемами $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ та/або $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+}$. Припускається, що іони F_x в СФАР з вмістом F не вище стехіометричного розміщені у подібному оточенні. Позиції та структурне оточення іонів F_x визначаються вмістом F та типами ізоморфних заміщень. Іони F_x в СФАР з вмістом F вище стехіометричного ($\geq 3,8 \text{ wt\%}$) можуть займати позиції в структурі апатиту поза каналами, за ізоморфізму за схемою $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{CO}_3^{2-})_B + F_x^-$ або бути пов'язані з домішками інших мінералів. Встановлено, що в синтетичних СФАР має місце прямий кореляційний зв'язок між вмістом CO_2 та іонів F_x . Припускається, що це опосередкований зв'язок, оскільки входження іонів CO_3^{2-} у структуру призводить до порушення балансу зарядів. Це може бути компенсовано внаслідок утворення V_{Ca} або за рахунок входження "надлишкових" іонів F (поза каналами).

3. Уперше показано, що сигнали в діапазоні хімічних зсувів δ_x у спектрах MAS ЯМР ^{19}F СФАР можуть бути пов'язані із структурними вакансіями в найближчому оточенні іона F_x у каналі, а не з гіпотетичним іоном $[(\text{CO}_3)_B F_x]^{3-}$.

Автори вдячні Т.Г. Калініченко за визначення додаткових хімічних елементів у природних апатитах за допомогою методу рентгенофлуоресцентного аналізу (РФЛА).

ЛІТЕРАТУРА

1. Бацанов С.С. Структурная химия. Москва: ЗАО Диалог-МГУ, 2000. 294 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. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
3. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы. Т. 5. Москва: Мир, 1966. 408 с.
4. Калиниченко Е.А., Брик А.Б., Ильченко Е.А., Калиниченко А.М., Калиниченко Т.Г. Изоморфные замещения в апатитах из магматических пород Черниговской зоны разломов Приазовского блока УЩ по данным ЯМР и ИКС. *Мінерал. журн.* 2018. 40, № 3. С. 65—84. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.065>
5. 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

- примесними REE по даним спектроскопічних і рентгеновських методів: II. Гидроксилфторапатити. *Мінерал. журн.* 2016. **38**, № 2. С. 15—32. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.02.015>
6. Кнубовец Р.Г., Габуда С.П. Исследование изоморфного замещения фтора на гидроксильную группу в апатитах методом ядерного магнитного резонанса. Сб. *Физика апатита*. Новосибирск: Наука, 1975. С. 100—112.
 7. Эмсли Дж., Финеи Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Т. 2. Москва: Мир, 1969. 470 с.
 8. Fleet M.E., Liu X. Accommodation of the carbonate ion in fluorapatite synthesized at high pressure. *Amer. Mineral.* 2008. **93**, № 8—9. P. 1460—1469. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2786>
 9. Frank-Kamenetskaya O., Kol'tsov A., Kuz'mina M., Zorina M., Poritskay L. Ion substitutions and non-stoichiometry of carbonated apatite-(CaOH) synthesised by precipitation and hydrothermal methods *J. Mol. Str.* 2011. **992**. P. 9—18. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.02.013>
 10. 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. Mineral.* 2009. **94**, № 4. P. 507—516. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3095>
 11. McArthur J.M. Fluorine-Deficient Apatite. *Mineral. Mag.* 1990. **54**(376). P. 508—510. <http://doi.org/10.1180/minmag.1990.054.376.16>
 12. Moran L.B., Berkowitz J.K., Yesinowski J.P. ¹⁹F and ³¹P magic-angle spinning nuclear magnetic resonance of antimony(III)-doped fluorapatite phosphors: Dopant sites and spin diffusion. *Phys. Rev. B.* 1992. **45**. 5347. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.5347>
 13. Regnier P., Lasaga A.C., Berner R.A., Han O.R., Zilm K.W. Mechanism of CO₃²⁻ substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR spectroscopy, ¹³C NMR and quantum mechanical calculations. *Amer. Mineral.* 1994. **79**, № 9—10. P. 809—818.
 14. Tonsuaadu K., Gross K.A., Pluduma L., Veiderma M.A. Review on the Thermal Stability of Calcium Apatites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. **110**, Iss. 2. P. 647—659. <http://doi.org/10.1007/s10973-011-1877-y>
 15. Vyalikh A., Simon P., Rosseeva E., Buder Ja., Scheler U., Kniep R. An NMR Study of Biomimetic Fluorapatite — Gelatine Mesocrystals. *Sci. Rep.* 2015. **5**. 15797. P. 1—10. <http://doi.org/10.1038/srep15797>
 16. 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. Mineral.* 2013. **98**, № 5—6. P. 1066—1069. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4445>

Надійшла 30.09.2021

REFERENCES

1. Batsanov, S.S. (2000), *Structural chemistry*, ZAO Dialog-MGU, Moscow, RU, 294 p. [in Russian].
2. Brik, A.B., Frank-Kamenetskaya, O.V., Dubok, V.A., Kalinichenko, E.A., Kuz'mina, M.A., Zorina, M.L., Dudchenko, N.O., Kalinichenko, A.M. and Bagmut, N.N. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 35, No. 3, Kyiv, UA, pp. 3-10 [in Russian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
3. Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1966), *Rock-Forming minerals*, Vol. 5, Mir, Moscow, RU, 408 p. [in Russian].
4. Kalinichenko, E.A., Brik, A.B., Ilchenko, E.A., Kalinichenko, A.M. and Kalinichenko, T.G. (2018), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 40, No. 3, Kyiv, UA, pp. 65-84 [in Russian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.065>
5. Kalinichenko, E.A., Brik, A.B., Nikolaev, A.M., Kalinichenko, A.M., Frank-Kamenetskaya, O.V., Dubok, A.V., Bagmut, N.N., Kuz'mina, M.A. and Kolesnikov, I.E. (2016), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 38, No. 2, Kyiv, UA, pp. 15-32 [in Russian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.02.015>
6. Knubovets, R.G. and Gabuda, S.P. (1975), *Physics of apatite*, Nauka, Novosibirsk, RU, pp. 100-112 [in Russian].
7. Emsley, J.W., Finney, J. and Sutcliffe, L.H. (1969), *High-Resolution NMR Spectroscopy*, Vol. II, Mir, Moscow, RU, 496 p. [in Russian].
8. Fleet, M.E. and Liu, X. (2008), *Amer. Mineral.*, Vol. 93, No. 8-9, pp. 1460-1469. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2786>
9. Frank-Kamenetskaya, O., Kol'tsov, A., Kuz'mina, M., Zorina, M. and Poritskay, L. (2011), *J. Mol. Struct.*, Vol. 992, pp. 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.02.013>
10. Mason, H.E., McCubbin, F.M., Smirnov, A. and Phillips, B.L. (2009), *Amer. Mineral.*, Vol. 94, No. 4, pp. 507-516. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3095>
11. McArthur, J.M. (1990), *Mineral. Mag.*, Vol. 54(376), pp. 508-510. <http://doi.org/10.1180/minmag.1990.054.376.16>
12. Moran, L.B., Berkowitz, J.K. and Yesinowski, J.P. (1992), *Phys. Rev. B.*, Vol. 45, pp. 5347-5360. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.5347>

13. Regnier, P., Lasaga, A.C., Berner, R.A., Han, O.H. and Zilm, K.W. (1994), *Amer. Mineral.*, Vol. 79, No. 9-10, pp. 809-818.
14. Tonsuaadu, K., Gross, K.A., Pluduma, L. and Veiderma, M.A. (2011), *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 110, Iss. 2, pp. 647-659. <http://doi.org/10.1007/s10973-011-1877-y>
15. Vyalikh, A., Simon, P., Rosseeva, E., Buder, Ja., Scheler, U. and Kniep, R. (2015), *Sci. Rep.*, Vol. 5, No. 15797, pp. 1-10. <http://doi.org/10.1038/srep15797>
16. 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. Mineral.*, Vol. 98, No. 5-6, pp. 1066-1069. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4445>

Received 30.09.2021

O.A. Kalinichenko, PhD (Physics, Mathematics), Senior Research Fellow

E-mail: mail7comp@gmail.com; Researcher ID: AAP-5127-2020

V.I. Pavlyshyn, DrSc (Geology, Mineralogy), Prof., Acad. of the Academy of Sci. of the Higher School of Ukraine

E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com; Researcher ID: D-6558-2019

V.P. Snisar, PhD (Geology, Mineralogy), Head of Department

E-mail: v.snisar@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-3482-0563>

A.M. Kalinichenko, PhD (Geology, Mineralogy), Leading Science Researcher

E-mail: akalinenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-7597-4617>

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

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

STRUCTURAL ENVIRONMENT OF FLUORIDE IONS IN APATITES OF VARYING CHEMICAL COMPOSITION AND ORIGIN: ^{19}F MAS NMR STUDY

Apatites of markedly different chemical composition and origin were studied using ^{19}F magic-angle spinning nuclear magnetic resonance. Synthetic carbonate fluorapatites (CFAp) containing 2.6 to 4.7 wt% F, 0 to 4 wt% CO_2 and 0 to 1 wt% Na_2O , hydroxylfluorapatite ($\text{OH}:\text{F} \approx 1:1$) containing about 3 wt% Y (Y-HFAP), natural REE-apatites, and CFAP and Y-HFAP heated at temperature from 700 to 1000 °C were researched. The spectra of apatites with isomorphic substitutions show the signals (chemical shift δ) caused by fluoride ions in fluorapatite structure and, possibly, near defects in Ca sites (from -102.5 to -100 ppm), near water molecules (H_2O_s) incorporated in the channels (about -96.5 ppm), and one or two signals with δ_x from -91 to -86 ppm. The spectra of synthetic CFAP and Y-HFAP heated up to 900 °C and original natural REE-apatites show two components, δ_{x1} and δ_{x2} shifted with 2-3 ppm, in this range. It is shown that the component δ_{x2} is new, it hasn't been observed in the spectra previously. Signals in the δ_x range are caused by F_x ions (up to 12% F) whose structural environment is different substantially from the "ideal" fluorapatite structure. It is found that the contents of F_x ions and CO_2 in synthetic CFAP correlate linearly. It is shown that F_x (F_{x1}) ions can occupied sites in the channels near single vacancies Ca, and F_{x2} ions — near double vacancies, Ca and anionic those in the channels, in CFAP with the F content not higher than stoichiometric and Y-HFAP. These vacancies can form through different heterovalent isomorphism mechanisms such as $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ and/or $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+}$ ($\text{M} = \text{REE}, \text{Al}, \text{Fe}$), vacancies in the channels of heated apatites with partial substitutions $\text{F} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_s$, OH — through dehydration and/or dehydroxylation.

Keywords: apatite, ^{19}F MAS NMR, structural vacancies, isomorphism.