

А. М. ШЕВЯКОВ, И. Ф. АНДРЕЕВ, Т. А. ТУНИК, В. В. ШУРУХИН
АПАТИТОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ $\text{MeO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
(ГДЕ $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) ПО ДАННЫМ И.-К. СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком Н. В. Белоевым 26 XII 1969)

Используя метод гетеровалентного изоморфизма, был осуществлен синтез соединений, относящихся к минералам группы апатита в системах $\text{MeO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (где $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$).

Исходя из соединения $\text{Nd}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, которое кристаллизуется в структурном типе апатита (1), путем последовательной замены Nd^{3+} на Me^{2+}

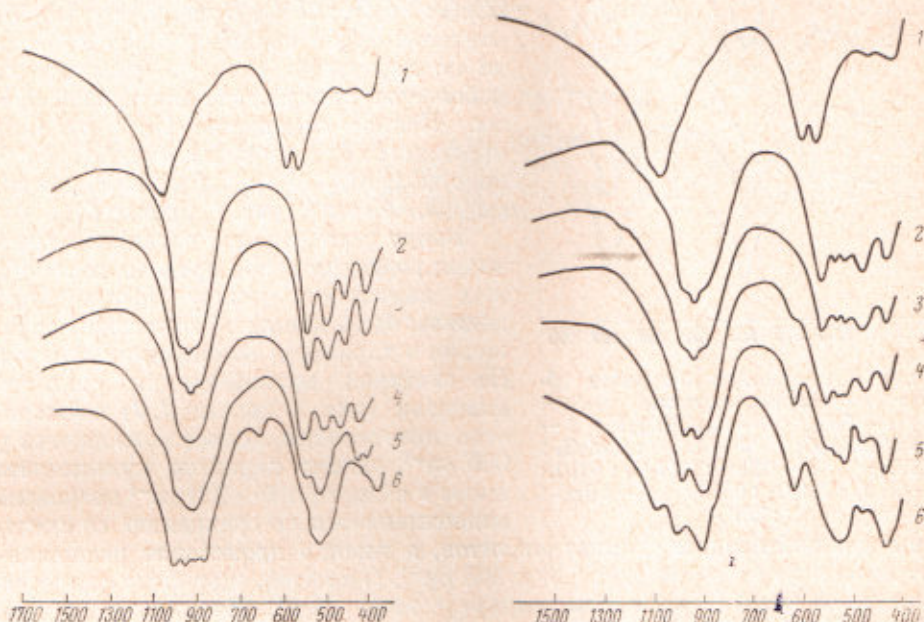


Рис. 1. И.-к. спектры продуктов обжига образцов системы $\text{CaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. 1 — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; 2 — $\text{CaNd}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$; 3 — $\text{Ca}_2\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_3\text{O}_{0,5}$; 4 — $\text{Ca}_3\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_3$; 5 — $8\text{CaO} : \text{Nd}_2\text{O}_3 : 6\text{SiO}_2$; 6 — $5\text{CaO} : 3\text{SiO}_2$. Здесь и на рис. 2 в 3 после $\nu = 700$ масштаб на оси абсцисс изменен

Рис. 2. И.-к. спектров продуктов обжига образцов системы $\text{MgO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. 1 — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; 2 — $\text{MgNd}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$; 3 — $\text{Mg}_2\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_3\text{O}_{0,5}$; 4 — $6\text{MgO} : 2\text{Nd}_2\text{O}_3 : 6\text{SiO}_2$; 5 — $8\text{MgO} : \text{Nd}_2\text{O}_3 : 6\text{SiO}_2$; 6 — $5\text{MgO} : 3\text{SiO}_2$

были синтезированы соединения с общей формулой



Синтез образцов производился в печи с карборундовыми нагревателями путем спекания при 1450° в течение 30—40 час. с применением промежуточного растирания через каждые 10 час. обжига.

Для проведения фазового анализа продуктов обжига был выбран метод и.-к. спектроскопии. И.-к. спектры снимались на приборе UR-10 в диапа-

зоне частот 1600—400 см^{-1} . Образцы для съемки готовились прессованием тонкоизмельченного порошка совместно с КВг.

Наиболее широкое изоморфное замещение из-за близости величин ионных радиусов возможно между Nd^{3+} и Ca^{2+} . В трех из пяти продуктах синтеза (рис. 1, кривые 2, 3, 4) обнаруживаются соединения со структурой апатита, что согласуется с (2, 3). И.-к. спектры характеризуются наличием интенсивной полосы поглощения у 940 см^{-1} и мультиплетом, состоящим из четырех полос в области 600—400 см^{-1} , причем последнее по мере изменения соотношения $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ существенных изменений не претерпевают, что принимается нами в качестве признака сохранения исходного



Рис. 3. И.-к. спектры продуктов обжига образцов системы $\text{BaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. 1 — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; 2 — $\text{BaNd}(\text{SiO}_4)_2\text{O}$; 3 — $4\text{BaO} : 3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 6\text{SiO}_2$; 4 — $6\text{BaO} : 2\text{Nd}_2\text{O}_3 : 6\text{SiO}_2$; 5 — $8\text{BaO} : \text{Nd}_2\text{O}_3 : 6\text{SiO}_2$; 6 — $5\text{BaO} : 3\text{SiO}_2$

структурного мотива. Некоторые изменения контура полосы у 940 см^{-1} , выражающиеся в исчезновении полос 975 и 900 см^{-1} малой интенсивности при переходе к составам, обогащенным кальцием, по-видимому, обусловлены изменением дефицита по кислороду в решетке в связи с заменой катиона Nd^{3+} на Ca^{2+} . В составе с соотношением окислов $8\text{CaO} : \text{Nd}_2\text{O}_3 : 6\text{SiO}_2$ (рис. 1, кривая 5) основной фазой является $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, хотя по характеру спектра фиксируется небольшое присутствие апатитовой фазы. Полное замещение Nd^{3+} на Ca^{2+} приводит к образованию смеси $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, полосы 1110, 530 см^{-1} и $\alpha\text{-CaSiO}_3$, полосы 860, 660 см^{-1} (рис. 1, кривая 6).

Ввиду значительной разницы в величинах радиусов ионов пределы изоморфных замещений между Nd^{3+} и Mg^{2+} должны быть меньше. Это находит отражение в характере изменения спектров. На спектрах магний-неодим силикат-apatитов (рис. 2, кривые 2, 3) наблюдается интенсивная полоса поглощения у 950 см^{-1} , однако характер мультиплета полос в области 600—400 см^{-1} несколько видоизменяется по сравнению со спектрами кальций-неодим силикат-apatитов, а именно происходит расщепление полосы 510 см^{-1} на две: 520 и 505 см^{-1} . Очевидно, этот факт является следствием малой величины радиуса иона Mg^{2+} . Начиная с состава $3\text{MgO} : \text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{SiO}_2$ (рис. 2, кривая 4) наблюдается присутствие форстерита, полоса 615 см^{-1} , количество которого возрастает при дальнейшей замене Nd^{3+} на Mg^{2+} , а количество апатитовой фазы уменьшается. При полной замене Nd^{3+} на Mg^{2+} на спектрах наблюдается в качестве основной фазы Mg_2SiO_4 и небольшое присутствие клиноэнстатита 1100 см^{-1} (рис. 2, кривая 6).

Величина ионного радиуса Ba^{2+} значительно превосходит величину ионного радиуса Nd^{3+} , в силу чего возможность изоморфной замены Nd^{3+} на Ba^{2+} сильно ограничена. Только один состав $\text{BaNd}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ оказалось возможным отнести к минералам группы апатита (рис. 3, кривая 2). Интенсивная полоса поглощения находится у 910 см^{-1} , меняется и характер мультиплетных полос таким образом, что они проявляют большую аналогию с данной областью спектров Ca-фосфатных фтор-apatитов, что является их весьма интересной особенностью. Начиная с состава $4\text{BaO} : 2\text{Nd}_2\text{O}_3 : 6\text{SiO}_2$ (рис. 3, кривая 3), по мере замены Nd^{3+} на Ba^{2+} отмечается появление и постепенное увеличение содержания Ba_2SiO_4 , полоса 495 см^{-1} , появление которой способствует преобладанию поглощения в об-

ласти 500 см^{-1} . Полное замещение Nd^{3+} на Ba^{2+} , так же как и в случае Ca^{2+} и Mg^{2+} , приводит к образованию смеси ортосиликата, $910, 495 \text{ см}^{-1}$ и метасиликата бария, $610, 425 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, кривая б).

Выводы

1. Методом и.-к. спектроскопии установлено, что возможно синтезировать путем последовательной замены Nd^{3+} на Me^{2+} ряд составов, кристаллизующихся в структурном типе апатита с общей формулой

$\text{Me}_x\text{Nd}_{5-x}(\text{SiO}_4)_3\text{O}_y$, где $x = 1 \div 5$, $y = 1 \div 0$; (Me — Mg, Ca, Ba).

2. Характер спектров несколько меняется: при переходе $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Ba}$, как от более легкого катиона с меньшей величиной ионного радиуса к более тяжелому с большей величиной ионного радиуса, происходит смещение основной полосы поглощения $950 \rightarrow 910 \text{ см}^{-1}$ и некоторое видоизменение характера полос мультиплета.

3. Пределы изоморфных замещений в значительной степени сужаются от $\text{Ca} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ba}$ в силу большого различия величин ионных радиусов.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
20 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. А. Кузьмин, Н. В. Белов, ДАН, 165, № 1, 88 (1965). ² A. G. Cockbain, G. V. Smit, Mineral. Mag., 36, № 279, 411 (1967). ³ М. В. Коугия, Диссертация Ленинградск. технологич. инст. им. Ленсовета, 1969. ⁴ А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, «Наука», 1968.