

УДК 548.0:538.113

МИНЕРАЛОГИЯ

Л. Г. ГИЛИНСКАЯ, М. Я. ЩЕРБАКОВА

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС Mn^{2+}
В ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АПАТИТАХ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 9 XII 1969)

Фторапатит, хлорапатит и гидроксилapatит соответствуют общей формуле $Ca_5[PO_4]_3(F, Cl, OH)$. При этом F, Cl и OH могут взаимно замещаться, образуя непрерывную серию между существенно чистыми конечными членами. Последние являются редкими и имеют ограниченное распространение. К фторапатиту относятся члены данной серии с $F > Cl$ или OH, хлорапатит имеет $Cl > F$ или OH, гидроксилapatит — $OH > F$ или Cl. Наиболее часто в природе встречаются фторапатит и фтористый гидроксилapatит (1).

В элементарной ячейке апатита ($Ca_{10}[PO_4]_6F_2$, пространственная группа $R\bar{6}_3/m$, сингония гексагональная) два положения катионов кальция: четыре Ca^{2+} (1) расположены на осях b и шесть Ca^{2+} (2) — симметрично

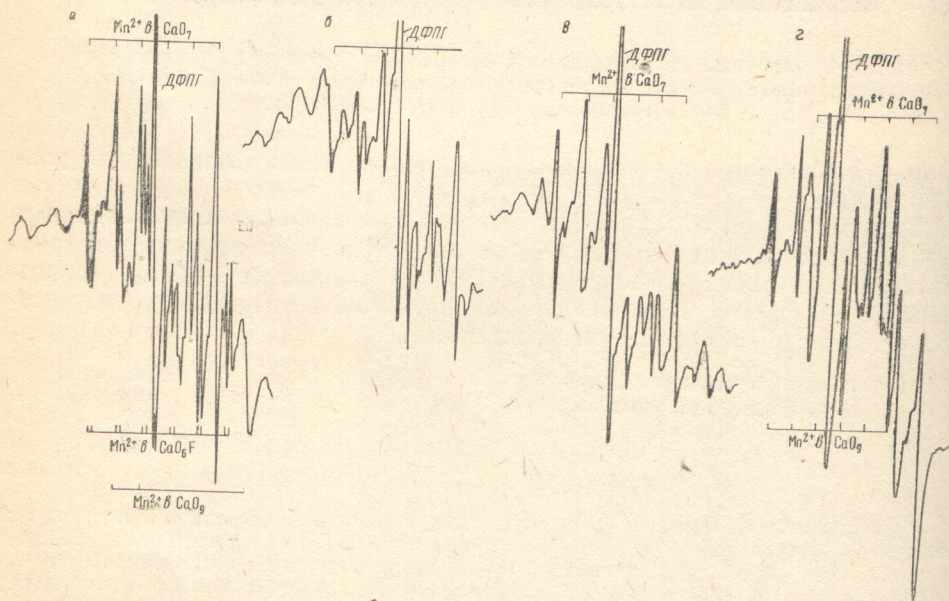


Рис. 1. Спектры э.п.р. Mn^{2+} в гидроксилсодержащем апатите. а — при ориентации $H \parallel b_3$ наблюдается переход $M = |1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ для комплексов Mn^{2+} в CaO_9 , CaO_6F и CaO_7 (для Mn^{2+} в CaO_6F разрешена дополнительная сверхтонкая структура от фтора); б — г — Mn^{2+} в CaO_7 для ориентаций $H \parallel z$, $H \parallel x$ и $H \parallel y$, где z , x , y — направления главных осей комплекса

около осей b_3 , — образующих координационные комплексы CaO_9 и CaO_6F соответственно. Исследования спектров э.п.р. Mn^{2+} в апатите показали, что марганец замещает кальций преимущественно в координационных комплексах CaO_9 . Это в большинстве случаев фторапатиты, не содержащие Cl и OH. Присутствие парамагнитных дефектов в структуре апатита, как правило, сопровождается относительным увеличением замещения в коор-

динационных комплексах CaO_6F . В некоторых случаях замещение равновероятно. Это характерно для фторапатитов с присутствием хлора и гидроксила, а также для карбонатапатита (2).

В предлагаемой работе по спектрам э.п.р. изучено структурное положение марганца в гидроксилсодержащих монокристаллах апатита из месторождений Кольского полуострова (Ковдор) и Слюдянки. Исследование проведено на радиоспектрометре РЭ-1301 ($\nu = 9,3 \cdot 10^3$ Мгц) при комнатной температуре.

В изученных монокристаллах апатита, кроме спектров э.п.р. Mn^{2+} в комплексах CaO_7 и CaO_6F наблюдается дополнительный спектр Mn^{2+} (рис. 1а). Для него есть шесть неэквивалентных положений комплексов, симметрично расположенных вокруг оси b_3 . Экстремальные направления спектра, принятые за главные оси комплекса, следующие: направление оси z лежит в плоскости $\{10\bar{1}0\}$ и составляет угол $\alpha = 13 \pm 2^\circ$ с направлением $\text{Ca}(2) - \text{F}^*$; ось y составляет угол $11 \pm 2^\circ$ с b_3 ; направление x ортогонально к z и y (см. рис. 2). При исследовании апатита методом нейтронографии и протонного магнитного резонанса было найдено, что гидроксильная группа расположена на осях b_3 так, что направление связи $\text{O}-\text{H}$ совпадает с направлением $\text{F}-\text{F}^* \dots$; расстояние $\text{O}-\text{H}$ равно $0,957 \text{ \AA}$, а атом водорода расположен на расстоянии $2,01 \text{ \AA}$ от положения F (3, 4). Отсюда следует, что направление $\text{Ca}(2) - \text{O}$ в плоскости $\{10\bar{1}0\}$ составляет угол $11^\circ 30'$ с $\text{Ca}(2) - \text{F}$ и практически совпадает с направлением оси z исследуемых комплексов Mn^{2+} (рис. 2). Вышеуказанное позволяет предположить, что наблюдаемый спектр обусловлен Mn^{2+} , замещающим Ca^{2+} (2), который образует координационные комплексы CaO_7 вблизи гидроксильных групп. Исследуемый спектр описан спиновым гамильтонианом ромбической симметрии

$$H = g\beta H + \frac{1}{3}b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{3}b_2^2 O_2^2 + \frac{1}{60}b_4^0 O_4^0 + \frac{1}{60}b_4^2 O_4^2 + \frac{1}{60}b_4^4 O_4^4 + ASI. \quad (1)$$

Использованы собственные значения (1), найденные при помощи теории возмущения с точностью до второго порядка при условии включения члена аксиальной составляющей кристаллического поля совместно с зеemannовским членом в исходный невозмущенный оператор. Так как экспериментально наблюдался только электронный переход $M = |^1/2\rangle \leftrightarrow |^{-1/2}\rangle$ для главных направлений z , x и y (рис. 1б—г; линии остальных переходов уширены), для оценки констант кристаллического поля были использованы соотношения для этих переходов, которые несущественно зависят от констант b_i^i . Приведенные в табл. 1 значения констант b_2^0 , b_2^2 и b_4^2 найдены в предположении, что g -фактор равен 2,00 и $|5b_4^0 + b_4^4| < 100$ эрст. В табл. 1 для сравнения указаны параметры спектра Mn^{2+} в комплексах CaO_6F . Константы кристаллического поля этих двух спектров близки, что

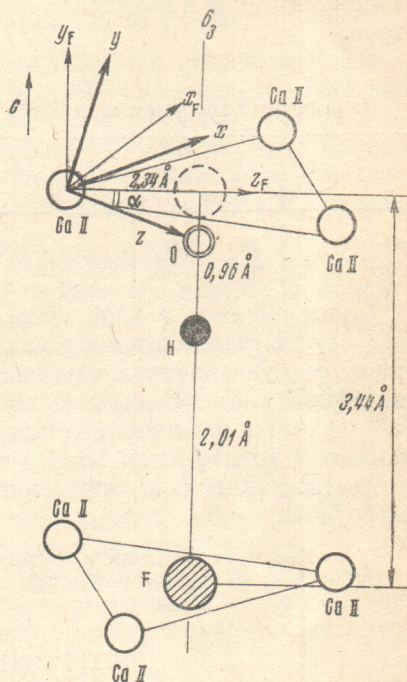


Рис. 2. Положение магнитных осей z , x , y и z_F , x_F , y_F для комплексов Mn^{2+} в CaO_7 и в CaO_6F соответственно

* Ось z кристаллического поля Mn^{2+} в CaO_6F совпадает с направлением $\text{Ca}(2) - \text{F}$.

соответствует незначительному изменению структуры комплекса при замене одного из лигандов, обусловленному замещением F на OH. Тем не менее, параметр асимметрии $\eta = b_2^2 / b_2^0$ для Mn^{2+} в CaO_7 примерно в 1,4 раза больше, чем для Mn^{2+} в CaO_6F . Константы сверхтонкого взаимодействия с магнитным моментом ядра Mn^{55} в исследуемых комплексах CaO_7 несколько меньше, чем в CaO_6F , поскольку величина эффективного поля на ядре марганца в последнем комплексе больше за счет присутствия атома фтора.

Таблица 1
Параметры спектров э.п.р. Mn^{2+} в комплексах CaO_7 и CaO_6F в апатите (гс)

	b_2^0	b_2^2	b_4^0	b_4^2	b_4^4	A	B	C	g_z	g_x	g_y
CaO_7	350	-370	—	-100	—	88,5	87,4	86		2,00	
CaO_6F (*)	424	-332	-9	-9	-34	98	96	90	2,004	2,005	2,00

Таким образом, в гидроксилсодержащих апатитах замещение Ca^{2+} на Mn^{2+} осуществляется в координационных комплексах CaO_6 , CaO_6F и CaO_7 . При этом с увеличением содержания OH в апатите интенсивность спектра э.п.р. Mn^{2+} в CaO_6F соответственно уменьшается. Вследствие того, что Mn^{2+} является распространенным, характерным для апатита примесным элементом, спектр э.п.р. Mn^{2+} в комплексах CaO_7 может быть использован в качестве индикатора, определяющего присутствие в апатите гидроксильной группы.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
2 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Дэна, Э. С. Дэна и др., Система минералогии, 2, М., 1954. ² Л. Г. Гиллинская, М. Я. Щербакова, ЖСХ, 11, № 6 (1970). ³ М. I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner, Nature, 204, 1050 (1964). ⁴ R. G. Knoubovets, M. L. Afanasjev, S. P. Nabuda, Spectroscopy Letters, 2, 5 (1969).