

УДК 549.753.1 : 539.2 : 537.635

© 1993

СТАБИЛЬНЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ ЦЕНТР Pb^{3+} ($^2S_{1/2}$) В ПРИРОДНЫХ АПАТИТАХ $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$

Л. Г. Гилинская

Методом ЭПР изучен стабильный центр Pb^{3+} в сложном природном соединении. Определены параметры спектра, рассмотрено термическое и радиационное поведение центра, высказано предположение о его природе.

Накопленный к настоящему времени небольшой (по сравнению с ионами переходных металлов) экспериментальный материал по изучению методом ЭПР ионов в $^2S_{1/2}$ -состоянии (ns^1 -электроны) позволяет отметить некоторые закономерности. Характерная для этих ионов большая константа сверхтонкого взаимодействия A (в ГГц) возрастает от $4s^1$ ($Zn^+ - 1.4$ [1] \div 2.19 [2], $Ga^{2+} - 7.71$ [3]) к $5s^1$ ($In^{2+} - 9.362$ [3], $Cd^+ - 11.948$ [4] \div 13.26 [5], $Sn^{3+} - 23.5$ [6]) - и особенно к $6s^1$ -ионам ($Pb^{3+} - 15.68$ [7] \div 52.8 [8], $Tl^{2+} - 71.98$ [3] \div 108 [9]),¹ не достигая, однако, величины, соответствующей свободному иону. Для некоторых ионов имеются результаты наблюдения их в разных матрицах: Zn^+ , Cd^+ , Pb^{3+} , Tl^{2+} . При этом обращает на себя внимание меньший диапазон колебаний величины A для $4s^1$ - и $5s^1$ -ионов по сравнению с $6s^1$ -ионами при переходе от одной структуры к другой. Замечено, что параметром, определяющим величину A , являются не размеры решетки, а характер связей (степень ионности—ковалентности) в кристалле [9, 10], хотя и не всегда (особенно в ионных кристаллах) можно объяснить ковалентностью различие наблюдаемой величины и таковой для свободного иона.

Ионы в $^2S_{1/2}$ -состоянии изучены главным образом в кубических кристаллах, синтетических (за редким исключением [11]), допированных ионами с ns^1 -электронами. По природе наблюдаемые центры радиационные или фотоиндуцированные и регистрировались в основном при 77 К. В настоящем сообщении приведены результаты изучения стабильного при комнатной температуре центра Pb^{3+} в сложной матрице — природном фосфате кальция: $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$ (сингония гексагональная, пространственная группа $P6_3/m$ [12]), имеющем большое практическое значение (люминофор, лазерный материал, биологический объект, сырье для производства фармацевтических препаратов, удобрений, пластификаторов и т. д.).

В кристаллах апатита, содержащих примесные ионы U, Th ($n \cdot 10^3 \div 10^{-4}\%$), Pb (0,0 $n.$ %), без предварительного облучения регистрируется парамагнитный центр (ПЦ), состоящий из одиночной симметричной, практически изотропной линии в области $g < g_2$ при $H \parallel c$ $g_{\parallel} = 1.9909 \pm 0.0005$ и $\Delta H = 0.4$ мТ, при $H \perp c$ $g_{\perp} = 1.9913 \pm 0.0005$ и $\Delta H = 0.5$ мТ. Кроме того, в области высоких полей при ориентации $H \parallel c$ регистрируются линии существенно меньшей интенсивности

¹ В [2] приведена библиография по Zn^+ , Cd^+ , в [2, 10] — по Pb^{3+} .

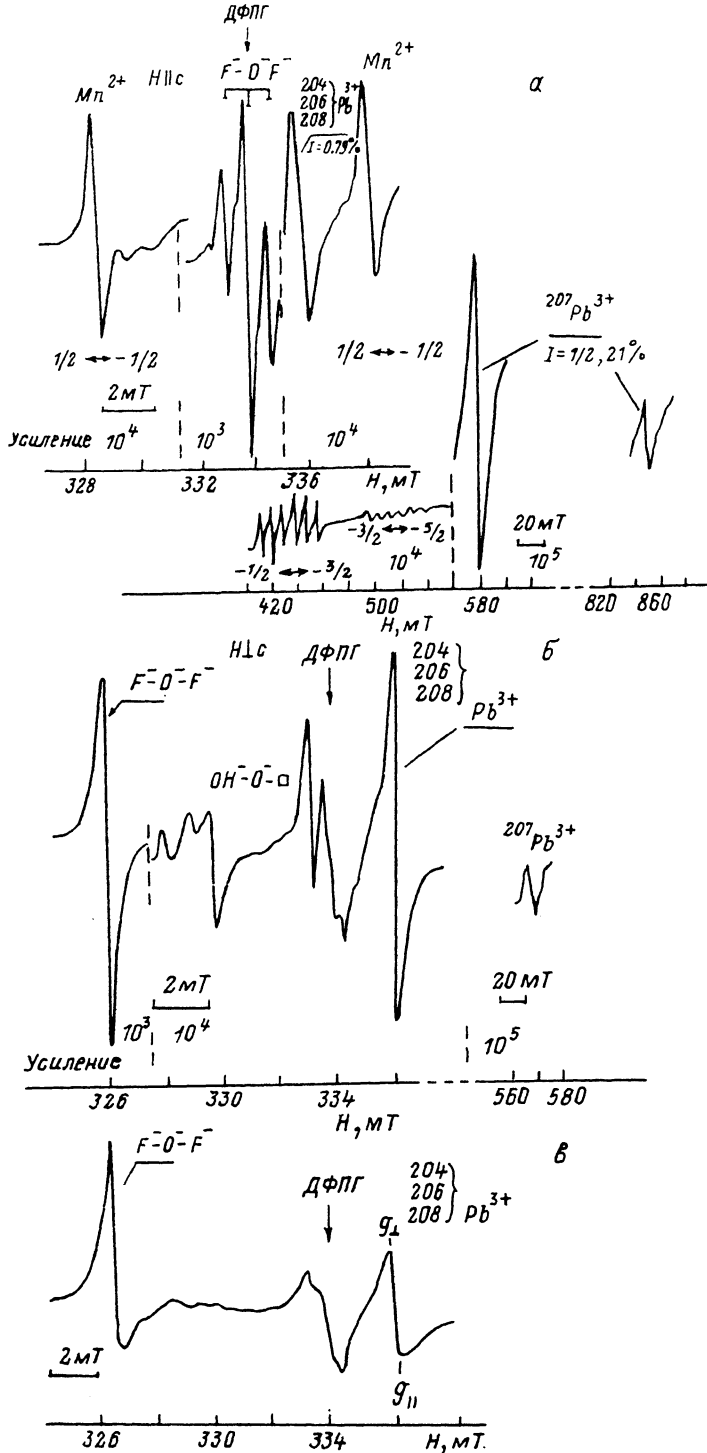


Рис. 1. Спектр ЭПР ионов Pb^{3+} в монокристалле апатита ($T=290 \text{ К}$, $\nu=9.4 \text{ ГГц}$) для ориентаций $H \parallel c$ (а) и $H \perp c$ (б) и в поликристаллическом образце (в).

Обозначены некоторые электронные переходы иона $Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ и линии центров. Участки спектра Pb^{3+} в монокристалле записаны с разным усилением.

Рис. 2. Кинетические кривые радиационного (а) и термического (б) поведения ионов Pb^{3+} в природных апатитах с разным уровнем сигнала ЭПР в исходных образцах.

(в ~ 10 и 15 раз соответственно): $H_1 = 582.7$ мТ с $\Delta H_1 = 4.7$ мТ и $H_2 = 853.3$ мТ с $\Delta H_2 = 10.6$ мТ. В ориентации $H \perp c$ высокополевая компонента H_1 еще больше уширяется $\Delta H_1 = 6.8$ мТ и наблюдается при $H_1 = 583$ мТ, а H_2 не регистрируется (рис. 1, а, б).

Было замечено, что при γ -облучении кристаллов (источник ^{60}Co) интенсивность центральной линии уменьшается. Исследование дозой зависимости позволило установить, что при дозе облучения < 1 Мрад интенсивность центра возрастает, а затем уменьшается (рис. 2, а). Термическое поведение (рис. 2, б) свидетельствует об устойчивости ПЦ до $600^\circ C$, тем самым он обнаруживает аналогию с поведением некоторых ионов, замещающих позиции Ca^{2+} I в апатите: Mn^{2+} , H^0 [$^{13, 14}$] в отличие от поведения электронных и дырочных центров [13].

Наблюдаемый спектр идентифицирован как ион Pb^{3+} ($6s^1, ^2S_{1/2}$) в аксиальном поле в замещающем положении, а именно в позиции Ca^{2+} I (симметрии C_3): линия в области g_e — от трех четных изотопов (79%), а высокополевые — от изотопа ^{207}Pb ($S = 1/2, 21\%$). Спектр ЭПР Pb^{3+} наблюдается при комнатной температуре, устойчив во времени. В поликристаллических образцах линия спектра в области g_e слегка асимметрична (рис. 1, в) в соответствии с определенными $g_{\parallel} = 1.9899 \pm 0.001$ и $g_{\perp} = 1.9922 \pm 0.001$, высокополевые компоненты не регистрируются.

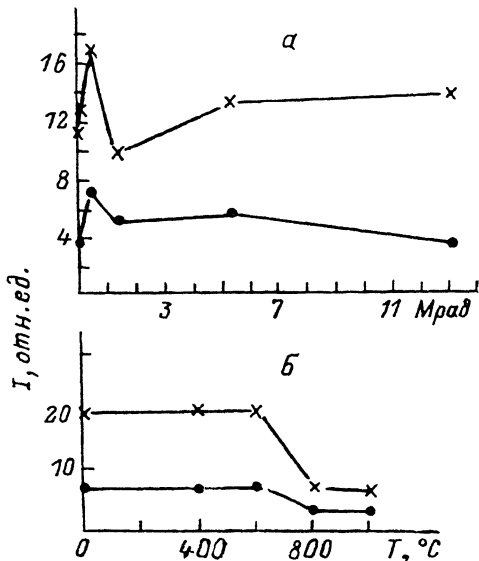
Сверхтонкие константы для ^{207}Pb определены с помощью спинного гамильтониана

$$\mathcal{H} = \beta HgS + IAS, \quad (1)$$

в котором сверхтонкий член доминирует над зеемановским.

Используя решение Брейта—Раби для уравнения (1), приведенное в [15], находим $A(^{207}Pb) = 52.85 \pm 0.15$ ГГц.

В ходе исследования было замечено, что центр Pb^{3+} коррелирует с присутствием Pb и Th в исследуемых апатитах и сопутствует ПЦ электронного типа PO_3^{2-} (Th). Ранее было показано, что изоморфное замещение катионов Ca^{2+} II структуры апатита ионами-актиноидами U^{4+} , Th^{4+} сопровождается структурным нарушением — образованием PO_3^- — фрагментов из PO_4^{3-} -аниона. Это происходит в результате сдвига одного из атомов кислорода тетраэдра PO_4^{3-} — OIII (2) или OI (1) = OII (1) (рис. 3) при «организации» первой сферы окружения ионов урана или тория в позиции Ca^{2+} II (симметрия C_{1b}). Последующий захват электрона образовавшимся фрагментом приводит к образованию ПЦ электронного типа $PO_3^- + e \rightarrow PO_3^{2-}$ ($S = 1/2, I = 1/2$) с характерным расщеплением линий спектра на ядре ^{31}P (100%). Регистрируются две разновидности центра с отличными ЭПР параметрами: PO_3^{2-} (I) — сдвиг OIII и PO_3^{2-} — сдвиг OI (или OII) с соотношением интенсивностей 2 : 1, что соответствует кристаллоструктурным параметрам апатита. [$^{16, 17}$].



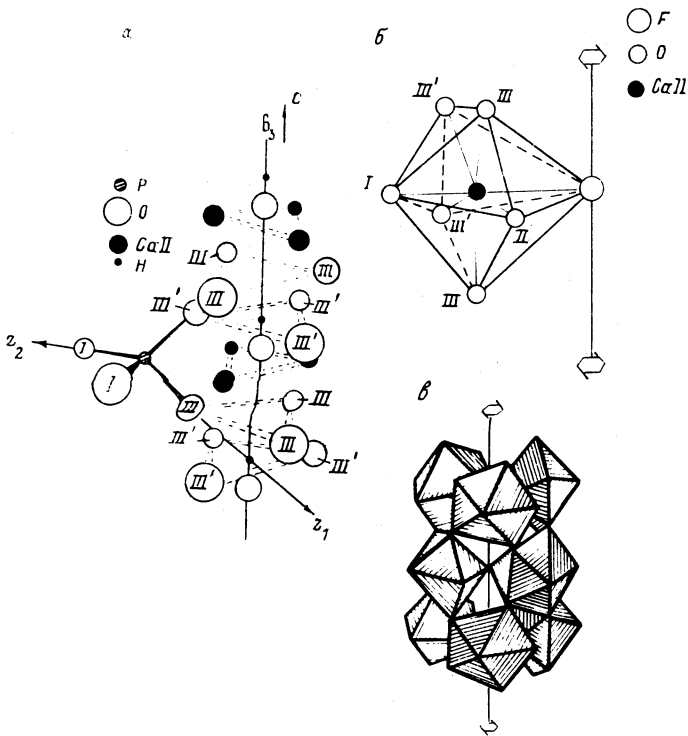


Рис. 3. Фрагменты кристаллической структуры апатита.

(а) — расположение ионов вокруг шестерной винтовой оси b_3 ; z_1z_2 — z -оси магнитных комплексов PO_3^{2-} (1) и PO_3^{2-} (2); (б) — призма — пентагональная бипирамида, атомы OIII, OIII', OII компланарны с Ca^{2+} II; (в) — винтовая колонка призм-семигранников вокруг оси b_3 .

Кроме того, качество иона-актиноида, замещающего Ca^{2+} II (U^{4+} или Th^{4+}), приводит к разным параметрам PO_3^{2-} и характеристическим особенностям. Так, линии спектра PO_3^{2-} (Th)₁ имеют характерную суперсверхтонкую структуру от ядра атома 1H группы OH^- на оси b_3 апатита, откуда следует, что торий входит в структуру в виде комплексов $(ThOH)^{3+}$, в то время как уран в виде комплексов UO_2 или UO^{2+} . Т. е. в структуре апатита регистрируются четыре разновидности PO_3^{2-} -центра: PO_3^{2-} (U)₁, PO_3^{2-} (U)₂, PO_3^{2-} (Th)₁ и PO_3^{2-} (Th)₂ [17].

Корреляция присутствия исследуемого центра Pb^{3+} с PO_3^{2-} (Th)_{1,2} (как и с содержанием Pb и Th) позволяет считать регистрируемый свинец ториевым. Известно, что превращение атомов Th (или M_sTh) в стабильный изотоп свинца происходит в сравнительно короткое время $^{232}Th \rightarrow ^{208}Pb \sim 8$ лет, в то время как урану для этого нужно несравненно большее количество времени $^{235}U \rightarrow ^{207}Pb \sim 10^5$ лет, а $^{238}U \rightarrow ^{206}Pb \sim 10^{12}$ лет [18]. Если это так, то с увеличением возраста апатита количество ториевого свинца должно увеличиваться, а интенсивность PO_3^{2-} -центров уменьшаться, что и наблюдается в эксперименте с образцами, взятыми из месторождений, соответствующих разным точкам геохронологической шкалы. В пользу ториевой природы свинца свидетельствует и тот факт, что он регистрируется в форме Pb^{3+} , которая получается из Pb^{2+} при облучении образцов в результате непрерывного распада содержащихся в структуре радиоактивных изотопов, в первую очередь U и Th .

Список литературы

- [1] Popescu F. F., Grecu V. V. // Sol. St. Commun. 1973. V. 13. P. 749—753.
- [2] Крутиков В. Ф., Силкин Н. И., Степанов В. Г. Парамагнитный резонанс. Казань, КГУ, 1978. В. 13. С. 79—101.
- [3] Răuber A., Schneider J. // Phys. Stat. Sol. (b). 1966. V. 18. P. 125—132.
- [4] Житников Р. А., Мельников Н. И., Баранов П. Г. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 11. С. 3520—3524.
- [5] Крутиков В. Ф., Силкин Н. И., Степанов В. Г. Парамагнитный резонанс. Казань, КГУ, 1978. В. 10. С. 113—123.
- [6] Мельников Н. И., Житников Р. А., Храмцов В. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 11. С. 3234—3237.
- [7] Suto K., Aoki M. // J. Phys. Soc. Jap. 1967. V. 22. P. 1307—1308.
- [8] Крутиков В. Ф., Силкин Н. И., Степанов В. Г. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 11. С. 3363—3366.
- [9] Frey W., Huss R., Seidel H., Werkman E. // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 68. P. 257—264.
- [10] Andlauer B., Schneider J. // Phys. Rev. 1973. V. B8. N 1. P. 1—5.
- [11] Минеева Р. М., Бершов Л. Б. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 3. С. 803—804.
- [12] Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1963. 560 с.
- [13] Погорелов Ю. Л., Гилянская Л. Г., Матросов И. И. // Деп. в ВИНТИ. 1980. № 895-80. 11 с.
- [14] Гилянская Л. Г., Чайкина М. В. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1977. Т. 13. № 3. С. 577—579.
- [15] Kolorus J. R., Finch C. B., Abraham M. M. // Phys. Rev. 1970. V. 2B. N 6. P. 2040—2045.
- [16] Гилянская Л. Г., Шербакова М. Я. Физика апатита. Новосибирск: Наука, 1975. С. 7—63.
- [17] Гилянская Л. Г. // ЖСХ. 1990. Т. 31. № 6. С. 51—58.
- [18] Браунлоу А. Х. Геохимия. М.: Недра, 1984. 464 с.

Объединенный институт геологии,
геофизики и минералогии СО РАН
Новосибирск

Поступило в Редакцию
7 июля 1992 г.