

## 08 Парамагнитный центр $\text{Cd}^+ (^2S_{1/2})$ в природных карбонатапатитах $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{3-n}(\text{CO}_3)_n(\text{F,OH})$

© Л.Г. Гилинская, Р.И. Машковцев

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: lgilinskaya@igm.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 23 января 2012 г.  
В окончательной редакции 26 марта 2012 г.)

Методом ЭПР изучен стабильный парамагнитный центр  $\text{Cd}^+ (^2S_{1/2})$  в природных осадочных фосфатах кальция, содержащих примесь кадмия. Определены параметры спектра, изучено влияние на центр разных типов облучения.

Ионы в  $^2S_{1/2}$ -состоянии характеризуются большой константой сверхтонкого взаимодействия (СТВ)  $A$ , которая возрастает (в GHz) от  $1s^1$ -ионов ( $\text{H}^0$  — 1.4) к  $4s^1$ -ионам ( $\text{Zn}^+$  — 1.4 [1]–2.9 [2],  $\text{Cu}^0$  — 3.364 [3]–4.465 [4],  $\text{Ga}^{2+}$  — 7.71 [5]–11.15 [6]), к  $5s^1$ -ионам ( $\text{Ag}^0$  — 1.686 [7]–1.9 [8],  $\text{Cd}^+$  — 11.948 [9]–13.26 [10],  $\text{In}^{2+}$  — 9.362 [5]–14.7 [11],  $\text{Sn}^{3+}$  — 9.538 [12]–23.51 [13]) и особенно к  $6s^1$ -ионам ( $\text{Hg}^+$  — 35.41 [14],  $\text{Pb}^{3+}$  — 15.68 [15]–52.8 [16],  $\text{Tl}^{2+}$  — 71.98 [5]–108 [17]), не достигая, однако, величины, соответствующей свободному иону (кроме водорода). Стабильные центры с  $ns^1$ -электронами по своей природе являются радиационными или фотоиндуцированными. Образуются они из изоморфных ионов-примесей в катионных позициях кристаллов, выступающих в качестве ловушек электронов ( $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^+$ ) или дырок ( $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{3+}$ ).

При анализе опубликованных результатов изучения одноименных ионов в  $^2S_{1/2}$ -состоянии в различных структурах обращает на себя внимание следующая особенность. Диапазон колебаний величины  $A(\Delta A)$  для  $ns^1$ -ионов при переходе от одной структуры к другой коррелирует главным образом не с характером связи (степень ионности-ковалентности), как пытались объяснить ранее [17,18], а с позицией иона в Периодической системе элементов, т.е. с наличием неспаренного электрона на его внешней или внутренней оболочке. Так, ионы групп I и II имеют  $ns^1$ -электрон на внешней оболочке:  $\text{Cu}^0$  —  $3d^{10}4s^1$ ,  $\text{Zn}^+$  —  $3d^{10}4s^1$ ,  $\text{Ag}^0$  —  $4d^{10}5s^1$ ,  $\text{Cd}^+$  —  $4d^{10}5s^1$ ,  $\text{Au}^0$  —  $5d^{10}6s^1$ ,  $\text{Hg}^+$  —  $5d^{10}6s^1$ , а ионы групп III и IV — на внутренней оболочке:  $\text{Ga}^{2+}$  —  $4s^1p^0$ ,  $\text{In}^{2+}$  —  $5s^15p^0$ ,  $\text{Sn}^{3+}$  —  $5s^15p^0$ ,  $\text{Tl}^{2+}$  —  $6s^16p^0$ ,  $\text{Pb}^{3+}$  —  $6s^16p^0$ . Изменения параметра  $A$  для ионов с  $ns^1$ -электронами „внешними“ ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Hg}^+$ ) при переходе от одной структуры к другой менее значительны (MHz), чем в случае с  $ns^1$ -электронами „внутренних“ ( $\text{Ga}^{2+}$ ,  $\text{In}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{3+}$ ), где они доходят уже до десятков GHz, как видно из приведенных выше экспериментальных данных. Кроме того, величина параметра  $A$  для ионов I и II групп ближе к величине для

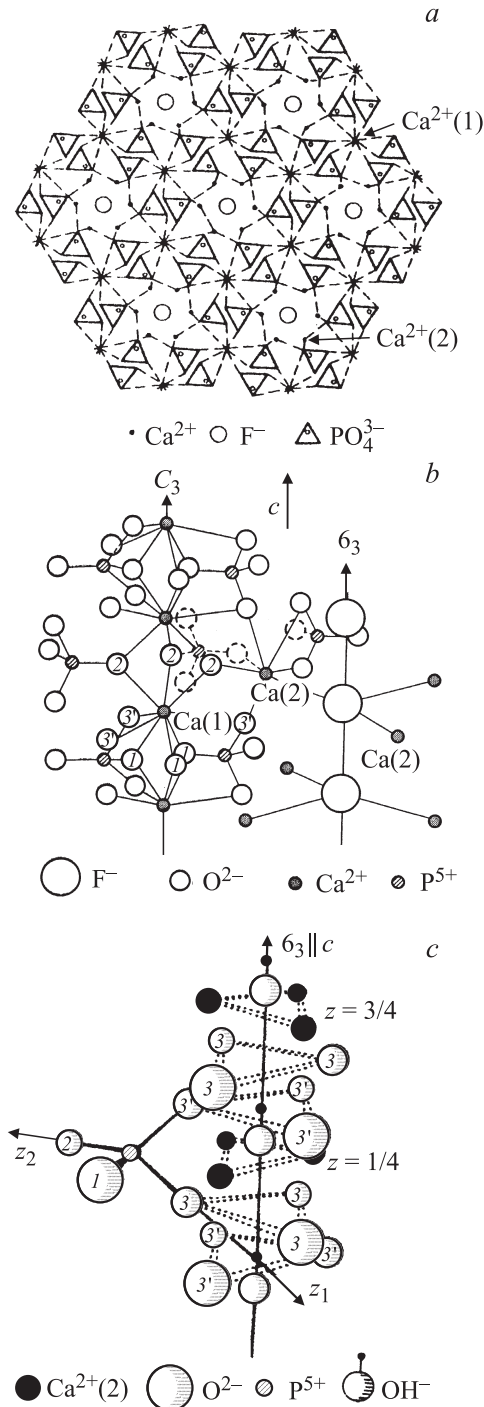
свободного иона по сравнению с ионами III и IV групп, где разброс существенно больше.

Изучены эти ионы главным образом в синтетических кристаллах, допированных различными ионами (с возможностью обогащения) — потенциальными предцентрами с  $ns^1$ -электронами. Однако число изученных матриц ограничено кристаллами типа флюорита и щелочно-галоидными кристаллами. Из природных кристаллов исследованы главным образом кальцит [19,20], апатит [21,22], кварц [23], берилл [24]. Наиболее изученными являются ионы  $\text{Pb}^{3+}$ .

В настоящей работе приведены результаты изучения методом ЭПР стабильного при комнатной температуре центра  $\text{Cd}^+$  в природном фосфате кальция — карбонат-apatite осадочного генезиса:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{3-n}(\text{CO}_3)_n(\text{F,OH})$  (сингония гексагональная, пространственная группа  $P6_3/m$ ). Элементарная ячейка апатита содержит две формульные единицы —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F,OH,Cl})_2$ . В основе структуры лежат фосфорно-кислые тетраэдры, которые, объединяясь с помощью ионов кальция —  $\text{Ca}^{2+}(1)$ , образуют полые цилиндры („каналы“), на стенках которых размещаются ионы кальция  $\text{Ca}^{2+}(2)$ , а по оси  $b_3$  — ионы  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  (рис. 1, *a*). Ионы  $\text{Ca}^{2+}(1)$  образуют параллельно оси  $c$  непрерывные цепочки, в которых каждый ион кальция связан с девятью ионами кислорода (координационные комплексы  $\text{CaO}_9$ , симметрия  $C_3$ ) (рис. 1, *b*). Такие цепочки связываются друг с другом с помощью тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-}$ . В элементарной ячейке ионы кальция  $\text{Ca}(1)$  составляют 40%. Второе координационное положение ионов кальция —  $\text{Ca}(2)$  в комплексах  $\text{CaO}_6\text{F}(\text{OH, Cl})$  вокруг оси  $b_3$  с симметрией  $C_{1h}$  — составляет 60% (рис. 1, *b, c*) [25]. В природных образцах апатита во всех структурных позициях широко представлены изоморфные замещения, которые определяют его разновидности, в частности карбонатапатит фторгидроксил с замещением части фосфора углеродом, изучаемый в настоящей работе.

Из восьми изотопов природного кадмия два —  $^{111}\text{Cd}$  и  $^{113}\text{Cd}$  — имеют отрицательные ядерные магнитные моменты  $\mu = -0.5922$  и  $-0.6195$ ; ядерные спины обо-

их изотопов  $I = 1/2$ . Естественная распространенность  $^{111}\text{Cd}$  — 12.86%,  $^{113}\text{Cd}$  — 12.34%. Электронная конфигурация  $\text{Cd}^+$   $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ , основное состояние  $^2S_{1/2}$ . Парамагнетизм обусловлен неспаренным  $5s^1$ -электроном.



**Рис. 1.** Кристаллическая структура апатита. *a* — общий вид (по Лазаренко [25]), проекция на плоскость (0001); *b* — схема позиций катионов кальция  $\text{Ca}^{2+}(1)$  и  $\text{Ca}^{2+}(2)$ , анионов  $\text{PO}_4^{3-}$  и галогена  $\text{F}^-$  (1, 2, 3, 3' — атомы кислорода в координационных комплексах  $\text{CaO}_9$ ); *c* — положение  $\text{OH}^-$ -групп на оси  $b_3$  и соседних атомов  $\text{Ca}^{2+}(2)$ ,  $\text{O}^{2-}$  в „канале“ [26];  $z_1$  и  $z_2$  —  $z$ -оси магнитных комплексов центра  $\text{PO}_3^{2-}$  двух типов.

В силу чрезвычайной практической важности (люминофор, лазерный материал, биологический объект, сырье для производства удобрений, фармацевтических препаратов, пластификаторов, имплантантов и т.д.) этот минерал (как природный, так и его синтетические аналоги) изучается уже более ста лет во всех аспектах. 95% фосфора земной коры сосредоточено в апатитах. Он является основным сырьем для получения фосфорных соединений, необходимых для органической жизни на Земле. Именно этому предназначению соответствует изученная в настоящей работе группа осадочных апатитов морского генезиса. Трудность изучения заключается в отсутствии в природе в этой генетической группе единичных монокристаллов приемлемого для анализа методом ЭПР размера. Для исследования доступны только поликристаллические образцы, в которых по аналитическим данным зарегистрировано присутствие примеси кадмия в микроколичествах.

Кадмий в осадочных апатитах является постоянной примесью, что обусловлено его генезисом (биофильностью). Кадмий усваивается из морской воды фитопланктоном на стадии седиментогенеза; он участвует в строении металлоэнзимов в этих организмах — специфических ферментов или биокатализаторов, многократно ускоряющих биохимические процессы [27].

Ранее мы сообщали о стабилизации в структуре природного апатита ионов в  $^2S_{1/2}$ -состоянии:  $\text{H}^0(1s^1)$  [21] и  $\text{Pb}^{3+}(6s^1)$  [22], которые отражают его структурные и кристаллохимические особенности, обусловленные генезисом.

Атомарный водород является индикатором присутствия в структуре осадочных разностей и биоапатитов кислых  $(\text{HPO}_4)^{2-}$  групп, соответствующих определенным условиям образования (роста), а именно величинам  $pH < 6$  и атомному отношению  $\text{Ca/P} = 1.50, 1.52, 1.63$ , что меньше, чем для стехиометрического состава ( $pH = 7, \text{Ca/P} = 1.67$ ).

Ионы  $\text{Pb}^{3+}$  зарегистрированы в апатитах разных генетических групп. Их присутствие в апатите коррелирует с парамагнитным центром электронного типа  $\text{PO}_3^{2-}$ , образование которого является следствием существенного структурного нарушения тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_3^{2-}$  из-за сдвига одного из атомов кислорода тетраэдра —  $\text{O}3,3'$  (2) или  $\text{O}1$  (1) (рис. 1, *b, c*) — в результате вхождения ионов-актиноидов (U, Th) в позиции  $\text{Ca}(2)$  структуры апатита и организации ими ближайшего окружения. Последующий захват электрона образовавшимся фрагментом приводит к возникновению парамагнитного центра электронного типа:  $\text{PO}_3^{2-} + e^- \rightarrow \text{PO}_3^{2-}$  ( $S = 1/2, I = 1/2$ ) с характерным расщеплением линий спектра на ядре  $^{31}\text{P}$  (100%). Регистрируются две разновидности центра с различающимися ЭПР-параметрами, зависящими от сдвига  $\text{O}3,3'$  и  $\text{O}1$  (или  $\text{O}2$ ) с отношением интенсивностей 2:1, что соответствует кристаллоструктурным параметрам. Кроме того, качество иона-актиноида, замещающего  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{U}^{4+}$  или  $\text{Th}^{4+}$ ), приводит к разным параметрам центра  $\text{PO}_3^{2-}$  и характерным особенно-

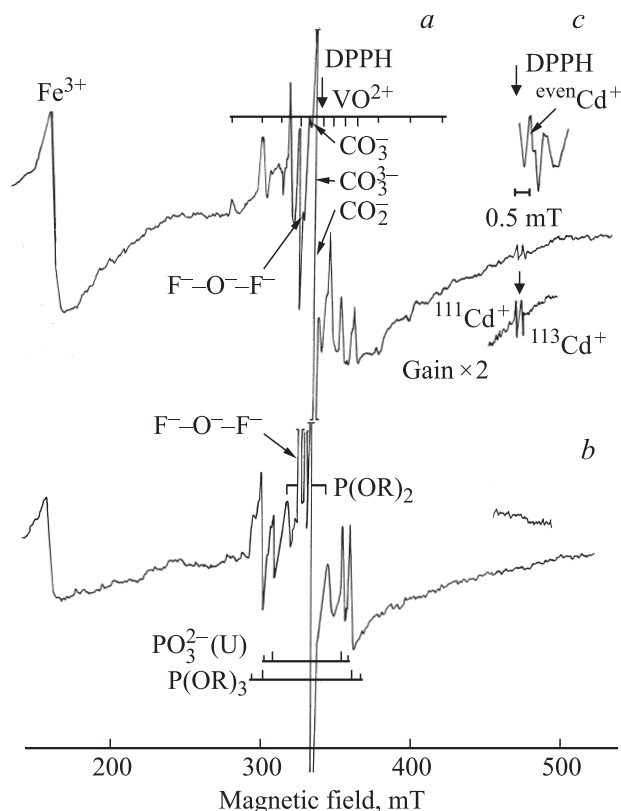
стям — наличию суперсверхтонкой структуры от ядра атома  $^1H$  группы  $OH^-$  (рис. 1, *c*) для одного из центров с Th. Это означает, что в структуре апатита регистрируется четыре разновидности центра  $PO_3^{2-}$  [28,29]. Корреляция присутствия центра  $Pb^{3+}$  в апатите с центром  $PO_3^{2-}$  (Th) и содержанием в образцах примесей Pb и Th позволила считать регистрируемый свинец ториевым [22], а наблюдаемую картину — проявлением парадефектности.

В настоящей работе исследованы осадочные апатиты с различным содержанием Cd (0.0012–0.0109 wt.%) из нескольких месторождений мира. Образцы предварительно детально исследовались с помощью рентгенофазового и химического анализа, в них определено содержание микропримесей (Cd, Zn, V, U и др.). ЭПР-исследование выполнено на радиоспектрометре Radiopan SE/X 2544 ( $\lambda = 3.2$  см,  $f_{mod} = 100$  kHz) с двойным резонатором при комнатной температуре. Для увеличения интенсивности наблюдаемого спектра использованы разные виды облучения: рентгеновское излучение (трубка MC 61–0.4 × 12Cu, 45 kV, 40 mA),  $\gamma$ -лучи ( $^{60}Co$ , 3 Mrad), электроны (2.5 MeV, импульсный линейный ускоритель ИЛУ-6, ИЯФ СО РАН) и тепловые нейтроны (0.5 MeV, научный реактор ВВР К-типа, ТПУ).

На рис. 2, *a* представлен спектр ЭПР, регистрируемый в исследуемых образцах поликристаллического апатита, в котором проявляются ранее отождествленные комплексы иона ванадила  $VO^{2+}$  [30], парамагнитные центры карбонатных радикалов в области  $g_e$ :  $CO_2^-$ ,  $CO_3^-$  и  $CO_3^{3-}$  [31,32], линия структурных ионов  $Fe^{3+}$  ( $g = 4.23$ ), комплексы  $F^-O^-F^-$ , а также до сих пор неидентифицированный отчетливый дублет изотропных, симметричных линий в области магнитных полей 471.4 и 475.1 mT. Расстояние между линиями дублета составляет 3.7 mT, ширина линий  $\Delta H = 1$  и 1.2 mT.

Детальный анализ спектра и данных об исследуемых образцах привел к следующим наблюдениям: 1) интенсивность линий дублета увеличивается с возрастанием количества Cd в образце; 2) линии дублета коррелируют с одиночной линией при  $g = 1.9998$  (рис. 2, *c*), а отношение их интенсивностей согласуется с отношением изотопов кадмия; 3) предварительно оцененная константа сверхтонкой структуры (СТС) оказалась сравнимой с таковой для иона  $Cd^{2+}$  в ранее изученных структурах; 4) в образцах присутствует примесь урана (0.0099–0.0154 wt.%), который служит источником естественного облучения, переводящего ионы  $Cd^{2+}$  в парамагнитное состояние  $Cd^{+}$ .

Все это позволило соотнести наблюдаемый дублет и одиночную линию вблизи  $g_e$  с центром  $Cd^{+}$ , полученным при естественном облучении присутствующим в образцах ураном изоморфных ионов  $Cd^{2+}$  в катионных позициях  $Ca^{2+}$ . В области полей  $\sim 470$  mT регистрируется по одному переходу ( $H_1$ ) изотопов  $^{111}Cd$  и  $^{113}Cd$  — изотопные линии примерно одинаковой интенсивности

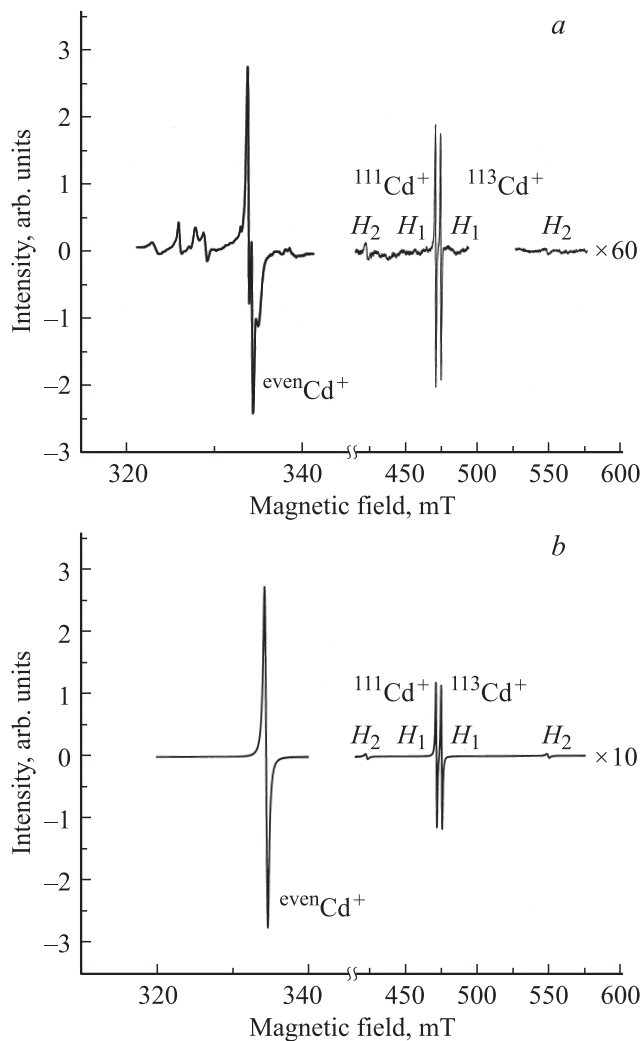


**Рис. 2.** Экспериментальные спектры ЭПР (общие, диапазон 100–500 mT) в исходном (*a*) и облученном тепловыми нейтронами (*b*) природном апатите. Участки спектров в области  $\sim 470$  mT записаны с большим ( $\times 2$ ) усилением. *c* — положение линии центра  $Cd^{+}$  от четных изотопов ( $g = 1.9998$ ). DPPH — опорный сигнал дифенилпикрилгидразила, положение отмечено стрелкой. В области поля  $\sim 470$  mT отмечены линии  $H_1$  центров  $^{111}Cd^{+}$  и  $^{113}Cd^{+}$ .

(линии для  $^{113}Cd$  несколько слабее, чем линия для  $^{111}Cd$ , согласно природной распространенности изотопов).

С целью получения полного спектра для надежной идентификации (а главное — наблюдения более слабых и уширенных его компонент  $H_2$ ) образцы были облучены разными ионизирующими источниками и тепловыми нейтронами. Рентгенизация в течение 2 h приводит только к небольшому увеличению интенсивности наблюдаемого дублета,  $\gamma$ -лучи увеличивают интенсивность дублета и изменяют картину в области  $g_e$ , где проявляются спектры карбонатных радикалов, накладывающиеся на линию от четных изотопов. Облучение электронами привело к аналогичному эффекту — увеличению линий дублета, однако компоненты спектра  $H_2$  удалось зарегистрировать только после увеличения дозы облучения до 10 Mrad. На рис. 3, *a, b* показаны экспериментальный спектр центра  $Cd^{+}$  и рассчитанный на компьютере вариант соответственно.

При анализе зависимости интенсивности спектра от дозы (от 0.5 до 10 Mrad) обращает на себя внимание то, что наибольшее изменение интенсивности достигается



**Рис. 3.** Экспериментальный (а) и рассчитанные на компьютере (б) спектры ЭПР центров  $^{even}\text{Cd}^+$ ,  $^{111}\text{Cd}^+$ ,  $^{113}\text{Cd}^+$  в апатите, облученном электронами дозой 10 Mrad.

уже при облучении малой дозой (0.5 Mrad); увеличение дозы до 5 Mrad и затем до 10 Mrad сопровождается уже меньшими изменениями. Центр стабилен при комнатной температуре. Заметим, что наблюдение за дублетом линий спектра в течение 20 лет в образцах, облученных в 1992 г.  $\gamma$ -лучами (3 Mrad), показало уменьшение интенсивности на  $\sim 30\%$ .

Облучение образцов тепловыми нейтронами привело к существенным изменениям в наблюдаемых спектрах, как видно из рис. 2, б. Исчезли спектры центров  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{VO}^{2+}$ , карбонатных радикалов, но появились центры  $\text{PO}_3^{2-}$ , образование которых, согласно изложенной выше схеме, связано с вхождением ионов  $\text{U}^{4+}$  в позиции  $\text{Ca}^{2+}(2)$  структуры апатита. Значительно увеличилась интенсивность спектров комплексов  $\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$  ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^-$ ), расположенных на оси  $b_3$ , появился новый центр, представленный одиночной симметричной линией при  $g = 2.0001$ . Зарегистрированные изменения в наблюдаемой картине спектров парамагнитных центров

могут быть обусловлены нейтронным потоком. Согласно исследованиям, известно, что энергия тепловых нейтронов невелика (сотни eV), но энергия  $\gamma$ -квантов, которые излучаются при переходе изотопа  $^{113}\text{Cd}$  в изотоп  $^{111}\text{Cd}$ , достигает очень больших величин (до 10 MeV) [33], достаточных для образования дефектов в исследуемых структурах. Установлено, что изотоп  $^{113}\text{Cd}$  имеет самое большое сечение захвата медленных нейтронов среди всех остальных изотопов [34]. Он является основным поглотителем тепловых нейтронов и переходит в изотоп  $^{114}\text{Cd}$  с выделением больших энергий [33]. По-видимому, исчезновение центров  $\text{Cd}^+$  в исследуемых апатитах, облученных нейтронами, связано с изменением валентности ионов кадмия до  $\text{Cd}^{2+}$ .

Окончательный вывод о причинах существенных структурных изменений в этой сложной матрице требует дополнительных экспериментов.

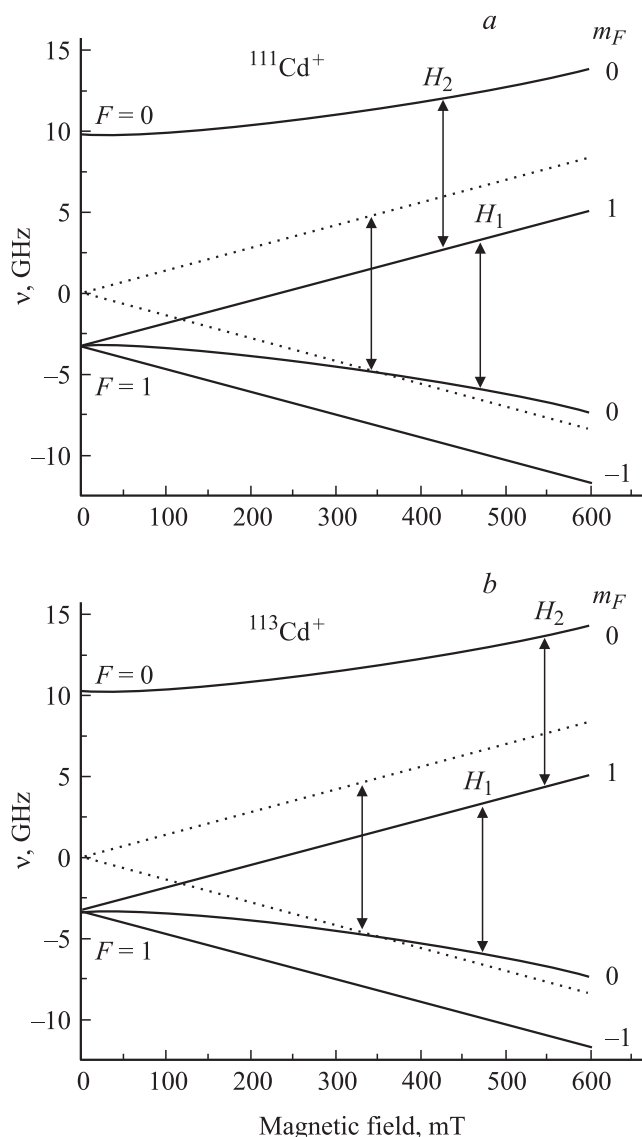
Спектр ЭПР ионов  $\text{Cd}^+$  описывается спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \mathbf{g} \mathbf{S} + \text{IAS}, \quad (1)$$

где  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$ , а член, описывающий СТВ, доминирует над зеемановским. Из-за большой величины константы  $A$  положение сверхтонких линий спектра определяется для системы, в которой электронный и ядерный спины связаны вместе:  $F = S + I$ , а  $(F, m_F)$  являются „хорошими“ квантовыми числами. Линии спектра для  $\text{Cd}^+$  соответствуют переходам  $H_1 - (1, 0) \leftrightarrow (1, 1)$ ,  $H_2 - (1, 1) \leftrightarrow (0, 0)$ .

Используя решение Брейта-Раби для уравнения (1), приведенное в работе [35], спектр четных изотопов ( $g = 1.9998 \pm 0.0005$ ) и переход  $(F = 1, m_F = 0) \leftrightarrow (F = 1, m_F = 1)$ , мы определили параметры  $A$  (в GHz) и положение перехода  $H_2$  для обоих изотопов. Затем выполнено уточнение параметров по программе EPR-NMR [36] для поликристаллов, они оказались равны  $A(^{111}\text{Cd}) = -12.986 \pm 0.005$  GHz,  $A(^{113}\text{Cd}) = -13.583 \pm 0.005$  GHz, значения поля  $H_2$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) = 422.98 мТ,  $H_2$  ( $^{113}\text{Cd}$ ) = 549.31 мТ. По этой же программе выполнена симуляция спектра (рис. 3, б) и рассчитаны энергетические уровни центра  $\text{Cd}^+$  в апатите для обоих изотопов (рис. 4, а, б). Обращает на себя внимание существенное различие положения перехода  $H_2(1, 1) \leftrightarrow (0, 0)$  для изотопов, несмотря на близость констант СТС. Интенсивности переходов  $H_2$  существенно меньше, чем для  $H_1$ , и также различны для изотопов: интенсивность  $H_2$  меньше  $H_1$  для  $^{111}\text{Cd}$  в 5 раз, а для  $^{113}\text{Cd}$  — в 6.6 раза.

Общая картина энергетических уровней для иона  $\text{Cd}^+$  в апатите, приведенная на рис. 4, соответствует картине для щелочно-галогидных кристаллов [9] и кристаллов типа флюорита [10]. Величины параметра  $A$  для иона  $\text{Cd}^+$  в апатите коррелируют с таковыми в других матрицах и не нарушают отмеченную выше закономерность для  $\Delta A$ . Отношение параметра СТВ для изотопов  $A(^{111}\text{Cd})/A(^{113}\text{Cd}) = 0.9560$  соответствует отношению их магнитных моментов  $\mu$  (0.9559).



**Рис. 4.** Уровни энергии и переходы между ними для  $^{111}Cd^{+}$  (a) и  $^{113}Cd^{+}$  (b) в апатите. Для четных изотопов  $^{even}Cd^{+}$  уровни энергии обозначены пунктиром.

Изотропные параметры спектров ЭПР не дают возможности прямо ответить на вопрос о позиции, занимаемой ионами  $Cd^{+}$  в структуре апатита. Однако проанализированные в работе [37] корреляционные связи компонентов структуры и микропримесей показали, что для кадмия связь оказалась положительной только с изоморфными примесями  $CO_2$  и цинком. Изоморфное вхождение углерода в структуру апатита давно доказано. Детально изучена корреляционная связь кадмия с органическим веществом, а именно с углеводами и липидами [27]. Это позволяет предположить изоморфизм  $Cd^{2+}(Cd^{+}) \rightarrow Ca^{2+}$ , причем в более симметричной позиции  $Ca^{2+}(1)$  (симметрия  $C_3$ ), исходя из формы наблюдаемой в поликристалле линии поглощения (изотропная, симметричная) спектра ЭПР. Позиция  $Ca^{2+}(2)$  (симметрия  $C_{1h}$ ) не соответствует наблюдаемому спек-

тру, так как замещение в ней кроме различия симметрии должно было сопровождаться расщеплением линий от ядра соседнего иона  $F^{-}$  ( $I = 1/2$ , 100%), как видно из рис. 1, b. По-видимому, имеет место образование в структуре металлоорганических комплексов с кадмием.

Кадмий является опасным токсикантом, поступающим в организм человека, животных из пищи, питьевой воды и других источников окружающей среды. Растения, выращенные на полях, удобренных суперфосфатом с Cd, поглощают кадмий особенно значительно в случае кислых почв. Органами, наиболее подверженными токсическому воздействию кадмия, являются почки и печень. Период выведения излишков Cd из организма составляет  $\sim 20$  лет [38].

Количество этого опасного элемента в удобрениях строго регламентируется (не более 0.0005–0.0015 wt.%), особенно в озабоченных проблемами экологии странах Западной Европы. Анализ апатитов фосфоритов из различных месторождений мира показал присутствие кадмия в значительно больших количествах — до 0.0060–0.0109 wt.% (Сенегал, Флорида, Сейбинское) [39]. С другой стороны, отмечено расхождение на один-полтора порядка в анализах на Cd-фосфоритах из одних и тех же месторождений [40]. Можно полагать, что выполненное в настоящей работе отождествление спектра ЭПР центра  $Cd^{+}$  в природных фосфатах кальция может послужить дополнительным (к аналитическим методикам) надежным способом индикации присутствия в структуре апатита этого элемента — токсиканта, так как характерный дублет линий  $H_1$  спектра  $Cd^{+}$  от нечетных изотопов проявляется даже при рентгенизации.

Авторы выражают искреннюю благодарность Ю.Н. Занину за предоставление для исследования коллекции всесторонне проанализированных природных апатитов фосфоритов, а также М.В. Коробейникову (ИЯФ СО РАН) и А.В. Травину (ИГМ СО РАН) за помощь при облучении образцов.

## Список литературы

- [1] F.F. Popescu, V.V. Grecu. Solid State. Commun. **13**, 749 (1973).
- [2] В.Ф. Крутиков, Н.И. Силкин, В.Г. Степанов. Парамагнитный резонанс. КГУ, Казань (1978). В. 13. С. 79.
- [3] I.K. Amanis, J.G. Kliava. Phys. Status Solidi A **41**, 385 (1977).
- [4] M. Narayana, V. Sivasankar, S. Radhakrishna. Phys. Status Solidi B **105**, 11 (1981).
- [5] A. Räuber, J. Schneider. Phys. Status Solidi B **18**, 125 (1966).
- [6] П.Г. Баранов, В.А. Храмов. ФТТ **20**, 1870 (1978).
- [7] N.I. Mel'nikov, D.P. Peregood, R.A. Zhitnikov. J. Non. Cryst. Solids **16**, 195 (1974).
- [8] Н.И. Мельников, Р.А. Житников, П.Г. Баранов. ФТТ **13**, 1337 (1971).
- [9] П.Г. Баранов, Р.А. Житников, Н.И. Мельников. ФТТ **15**, 3520 (1973).
- [10] В.Ф. Крутиков, Н.И. Силкин, В.Г. Степанов. Парамагнитный резонанс. КГУ, Казань (1978). В. 10. С.113.

- [11] П.Г. Баранов, В.А. Храпцов. ФТТ **21**, 1455 (1979).
- [12] A. Hausmann, P.A. Schreiber. Z. Phys. **245**, 184 (1971).
- [13] Н.И. Мельников, Р.А. Житников, В.А. Храпцов. ФТТ **17**, 3234 (1975).
- [14] В.Ф. Крутиков, Н.И. Силкин, В.Г. Степанов. ФТТ **14**, 3086 (1972).
- [15] K. Suto, M. Aoki. J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 1307 (1967).
- [16] В.Ф. Крутиков, Н.И. Силкин, В.Г. Степанов. ФТТ **17**, 3363 (1975).
- [17] W. Frey, R. Huss, H. Seidel, E. Werkmany. Phys. Status Solidi B **68**, 257 (1975).
- [18] B. Andlauer, J. Schneider. Phys. Rev. B **8**, 1, 1 (1973).
- [19] Р.М. Минеева, Л.Б. Бершов. ФТТ **11**, 803 (1969).
- [20] F.F. Popescu, V.V. Grecu. Phys. Status Solidi B **68**, 595 (1975).
- [21] Л.Г. Гишинская, М.В. Чайкина. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **13**, 577 (1977).
- [22] Л.Г. Гишинская. ФТТ **35**, 65 (1993).
- [23] В.П. Солнцев, Р.И. Машковцев. ФТТ **20**, 812 (1978).
- [24] Р.И. Машковцев, Л.В. Кулик, В.П. Солнцев. ЖСХ **51**, 903 (2010).
- [25] Е.К. Лазаренко. Курс минералогии. Высш. шк., М. (1963). 560 с.
- [26] R.A. Young. Trans. N.Y. Acad. Sci. **29**, Ser. II, 949 (1967).
- [27] Г.Н. Батулин, В.Н. Орешкин. Геохимия **11**, 1727 (1981).
- [28] Л.Г. Гишинская, М.Я. Щербакова. Физика апатита. Наука, Новосибирск (1975). С. 7.
- [29] Л.Г. Гишинская. ЖСХ **31**, 51 (1990).
- [30] Л.Г. Гишинская, Ю.Н. Занин. ДАН СССР **273**, 1463 (1983).
- [31] Л.Г. Гишинская, М.Я. Щербакова, Ю.Н. Занин. Кристаллография **15**, 1164 (1970).
- [32] Л.Г. Гишинская, Ю.Н. Занин. ЖСХ **39**, 821 (1998).
- [33] I.V. Ermolovich, V.V. Gorbunov. Phys. Status Solidi A **65**, K13 (1981).
- [34] А.П. Гринберг. УФН **34**, 2, 303 (1948).
- [35] J.R. Kolarus, C.B. Finch, M.M. Abraham. Phys. Rev. B **2**, 2040 (1970).
- [36] M.J. Mombourquette, J.A. Weil. EPR–NMR users manual. Version 6.5.3. Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Saskatoon (2007).
- [37] Ю.Н. Занин, А.Г. Замирайлова. Геохимия **8**, 829 (2007).
- [38] Л.Р. Ноздрюхина. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. Наука, М. (1977). 184 с.
- [39] Ю.Н. Занин, А.Г. Замирайлова, Г.М. Писарева. Докл. АН **374**, 228 (2000).
- [40] А.В. Ильин. Геохимия **12**, 1323 (2002).