

Обзорная статья
УДК 536.63
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.020

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ АПАТИТОВ $Pb_{10-x}R(M)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ($R = La-Ho$; $M — Bi$)

Любовь Тимофеевна Денисова

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
denisjva@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5593-5159>

Аннотация

Приведены данные о структуре и термодинамических свойствах апатитоподобных ванадато-германатов свинца, замещенных ионами редкоземельных элементов или висмута. Показано, что с увеличением ионного радиуса происходит немонотонное изменение параметров элементарной ячейки. Установлено, что на температурных зависимостях молярной теплоемкости экстремумов не наблюдается и она может быть описана уравнениями Майера — Келли и Праусница, Рида, Шервуда.

Ключевые слова:

апатиты, твердофазный синтез, кристаллическая структура, теплоемкость, термодинамические свойства

Для цитирования:

Денисова, Л. Т. Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства замещенных апатитов $Pb_{10-x}R(M)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ($R = La-Ho$; $M — Bi$) / Л. Т. Денисова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 112–116. doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.3.020.

Original article

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SUBSTITUTED APATITES $Pb_{10-x}R(M)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ($R = La-Ho$; $M — Bi$)

Lyubov T. Denisova

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation
denisjva@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5593-5159>

Abstract

The paper presents data on the structure and thermodynamic properties of apatite-like lead vanadate-germanates substituted with ions of rare earth elements or bismuth. It is shown that with an increase in the ionic radius, a non-monotonic change in the parameters of the unit cell occurs. It is established that the temperature dependence of the molar heat capacity of the extremes on is observed and can be described by the equations of Mayer — Kelly and Prausnitz, Reed, Sherwood.

Keywords:

Apatites, solid-phase synthesis, crystal structure, heat capacity, thermodynamic properties

For citation:

Denisova, L. T. Synthesis, crystal structure and thermodynamic properties of substituted apatites $Pb_{10-x}R(M)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ($R = La-Ho$; $M — Bi$) / L. T. Denisova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 112–116. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.020.

Введение

Задачей химического материаловедения на современном этапе является получение новых оксидных соединений с определенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. В качестве таковых могут быть использованы сложные оксидные соединения со структурой апатита. Внимание исследователей и практиков к подобным соединениям связано с возможностями применения их в акустооптических устройствах, в качестве катализаторов, лазеров, в медицине, при охране окружающей среды, для иммобилизации радиоактивных отходов и др. [1–3]. Отличительной способностью таких соединений является способность к замещению их структурных единиц другими ионами без существенного искажения структуры [4], что дает возможность получать материалы с новыми функциональными свойствами. Так, например, замещение свинца в апатите $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ на редкоземельные элементы или висмут позволяет получить соединения $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0-3$) и $Pb_{10-x}Bi_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0-4$) со структурой типа апатита [5, 6]. Несмотря на внимание к таким соединениям, многие их свойства исследованы недостаточно. Диаграммы состояния систем $PbO-R_2O_3-GeO_2-V_2O_5$ и $PbO-Bi_2O_3-GeO_2-V_2O_5$ полностью не построены.

Для их компьютерного моделирования требуются надежные сведения о термодинамических свойствах всех соединений, образующихся в этих системах. Имеющихся данных для этого недостаточно, а известные сведения о термодинамических свойствах относятся в основном к другим соединениям со структурой апатита (фтор-, хлор- и гидроксиапатитам) [7, 8].

Цель настоящей работы — обобщение полученных нами ранее и новых данных по кристаллической структуре и термодинамическим свойствам замещенных апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{R}(\text{M})_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($\text{R} = \text{La-Ho}$; $\text{M} = \text{Bi}$).

Материалы и методы исследований

Все исследованные в работе соединения $\text{Pb}_{10-x}\text{R}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ (для редкоземельных элементов значения x равны: La (Pr , Nd) = 0, 1, 2, 3; Sm = 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; Eu = 0,1; 0,2; 0,3; Gd (Tb , Dy , Ho) = 0,5; 1,0); $\text{Pb}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) получены твердофазным методом из исходных оксидов. Для этого предварительно прокаленные оксиды перетирали в агатовой ступке, прессовали без связующего в таблетки и последовательно обжигали на воздухе при 773, 873 и 973 К по 10 ч. Время окончательного обжига при 1073 К подбирали экспериментально. Найдено, что оно увеличивается от 100 (для La) до 200 ч (для Tb , Dy , Ho). Подобное отмечено авторами работы [4], в которой установлено, что в кальцийсодержащих силикат-апатитах при переходе от La до Er протекание твердофазной реакции замедляется. С целью увеличения полноты твердофазной реакции через каждые 10 ч проводили перетирание образцов и снова их прессовали. Контроль фазового состава осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометры Bruker D8 ADVANCE и X'Pert Pro MPD PANalytical, Нидерланды, CuK_α -излучение, уточнение кристаллической структуры соединений проведено методом Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [9]). Регистрацию дифрактограмм выполняли при комнатной температуре высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале $2\theta = 10\text{--}100^\circ$ с шагом $0,013^\circ$. Время экспозиции на каждый шаг — 2 с. В качестве примера на рис. 1 показана дифрактограмма для $\text{Pb}_{9,5}\text{Ho}_{0,5}(\text{GeO}_4)_{2,5}(\text{VO}_4)_{3,5}$. Однофазные апатитоподобные соединения $\text{Pb}_{10-x}\text{R}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ для $\text{R} = \text{Eu} - \text{Ho}$ со значением $x \geq 1$ Получить не удалось (содержание не проиндеференцированной примеси около 1 %).

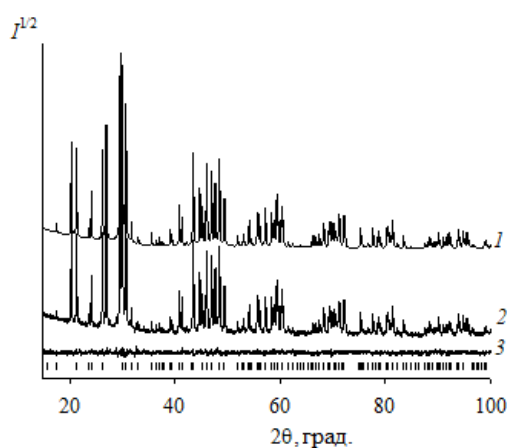


Рис. 1. Экспериментальный (1) и разностный (2) профили рентгенограммы $\text{Pb}_{9,5}\text{Ho}_{0,5}(\text{GeO}_4)_{2,5}(\text{VO}_4)_{3,5}$ после уточнения методом Ритвельда. Штрихи указывают расчетные положения рефлексов

Для уточнения параметров элементарной ячейки для незамещенного апатита $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ методом Чохральского был выращен крупноблочный кристалл на платиновую затравку. Установлено, что полученные нами результаты ($a = 10,0875$ (2) Å, $c = 7,3927$ (1) Å, $V = 651,49$ (2) Å³, $d = 7,15$ г/см³, $a/c = 1,365$) удовлетворительно согласуются с данными других авторов ($a = 10,089$ Å, $c = 7,393$ Å, $d = 7,15$ г/см³, $a/c = 1,365$ [1], ($a = 10,099$ (3) Å, $c = 7,400$ (2) Å, $a/c = 1,365$ [10])).

Высокотемпературную теплоемкость полученных соединений измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (термоанализатор STA 449 C Jupiter, NETZSCH,

Германия) в платиновых тиглях с крышкой в атмосфере воздуха. Погрешность измерения C_p не превышала 2 %. Методика измерений аналогична описанной нами ранее [11]. Кривые ДТА снимали на этом же приборе, но только использовали разные специальные держатели.

Результаты и обсуждение

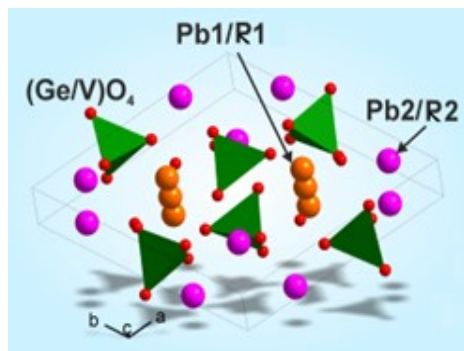


Рис. 2. Кристаллическая структура $Pb_{10-x}R(Bi)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$

Для синтезированных соединений все рефлексы были проиндцированы гексагональной ячейкой (пр. гр. $P6_3/m$) с параметрами, близкими к $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$. Поэтому эта структура была взята в качестве стартовой модели уточнения. Известно, что в структуре свинцосодержащих апатитов имеются две структурно-неэквивалентные катионные позиции $Pb1(4f)$ и $Pb2(6h)$ [10, 12]. В обе независимые позиции ионов свинца ($Pb1$ и $Pb2$) были помещены ионы $Pb/R(Bi)$ с фиксированными значениями заселенностей позиций, согласно предполагаемой химической формуле (рис. 2).

Согласно [13], при замещении свинца лантаном в соединении $Pb_8La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ атом La располагается в позиции $Pb1$, несмотря на то, что эффективный заряд La^{3+} больше, чем эффективный заряд Pb^{2+} . Подобное отмечено для Pr [14] и Eu [15]. Найдено, что при замещении свинца в апатите $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ атомами редкоземельных элементов (La – Ho) происходит немонотонное изменение a , c и V (табл.). Данное явление можно объяснить как лантаноидным сжатием, так и тем, что в случае гетеровалентного замещения ион с большим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом (правило полярности Гольдшмидта). Причем установлено, что практически во всех случаях наблюдается линейное изменение величины c/a со значением x . Имеется мнение, что подобная зависимость $c/a = f(x)$ может указывать на возможность образования непрерывных твердых растворов.

Параметры элементарных ячеек
 $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0,5, 1$)

R	$a = b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	Источник
$x = 0,5$				
Gd	10.09373	7.35697	649.13	Настоящая работа
Tb	10.09212	7.38073	651.021	Настоящая работа
Dy	10.091513	7.368800	649.890	Настоящая работа
Ho	10.09048	7.37279	650.107	Настоящая работа
$x = 1,0$				
La	10,0937	7,3850	651,6000	[16]
Pr	10,0917	7,3653	649,6000	[16]
Nd	10,0918	7,3535	648,5100	[16]
Sm	10,0922	7,3410	647,5300	[16]
Eu*	10,0923	7,3573	648,9400	Настоящая работа
Gd	10,0924	7,3785	650,8470	Настоящая работа
Tb	10,0929	7,3886	651,8200	[17]
Dy	10,0937	7,3720	650,3500	[17]
Ho	10,0917	7,3708	650,2000	[17]

* Оценочные значения.

Особо можно выделить следующее. Если максимальное замещение свинца в апатитах $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ на La , Pr и Nd возможно до $x = 3$, то в $Pb_{10-x}Bi_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ замещение на висмут возможно и для $x = 4$. В этом случае образуется соединение $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ [18]. Оно имеет структуру типа апатита (пр. гр. $P6_3/m$; $a = 10,04987(11) \text{\AA}$, $c = 7,29076(9) \text{\AA}$, $V = 737,711(16) \text{\AA}^3$). Устойчивость структуры апатита у этого соединения можно связать с наличием у иона висмута $6s^2$ -пары электронов.

Молярную теплоемкость анализируемых соединений измеряли в интервале температур 320–1000 К. Практически все экспериментальные данные $C_p = f(T)$ хорошо описываются [19] классическим уравнением Майера — Келли

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \quad (1)$$

Для $R = Sm$, Eu и висмута такие результаты лучше описываются уравнением Праусница, Риды, Шервуда [19]

$$C_p = a + bT + dT^2 + fT^3. \quad (2)$$

В указанном интервале температур значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет экстремумов, что говорит о термической стабильности изученных апатитов.

Список источников

1. Hydroxyl ions in acousto-optic $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ and $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_2$ single crystals / L. Kovács [et al.] // Phys. Status. Solid. 2005. Vol. 2, No. 1. P. 689–692.
2. Dardenne K., Vivien D., Huguenin D. Color of Mn(V)-Substituted Apatites $A_{10}((B, \text{Mn})\text{O}_4)_6\text{F}_2$, $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $B = \text{P}, \text{V}$ // J. Solid State Chemistry. 1999. Vol. 146. P. 464–472.
3. Pokhrel S. Hydroxyapatite: preparation, properties and its biomedical applications // Adv. Chem. Eng. Sci. 2018. Vol. 8. P. 225–240.
4. Азимов Ш. Ю., Исмаилов А. А., Федоров Н. Ф. Апатиты и их редкоземельные аналоги. Ташкент: ФАН, 1990. 116 с.
5. Высокотемпературная теплоемкость апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0 - 3$) / Л. Т. Денисова [и др.] // Физика твердого тела. 2019. Т. 61, № 7. С. 1397–1400.
6. Синтез, структура и термодинамические свойства апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0 - 3$) в области 350–950 К / Л. Т. Денисова [и др.] // Физика твердого тела. 2020. Т. 62, № 11. С. 1828–1833.
7. Bi-apatite: synthesis, crystal structure and low-temperature heat capacity / E. N. Bulanov [et al.] // J. Chem. Thermodyn. 2018. Vol. 124. P. 74–78.
8. Каржавин В. К. Термодинамические величины химических элементов и соединений. Примеры их практического применения. Апатиты: КНИЦ РАН, 2011. 160 с.
9. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data: User's Manual. Karlsruhe: Bruker AXS, 2008.
10. Ivanov S. A. Refinement of the crystal structure of $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ relative to the powder diffraction patterns profile // J. Structural Chem. 1990. Vol. 34, No. 4. P. 594–598.
11. Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / В. М. Денисов [и др.] // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 7. С. 1274–1277.
12. Synthesis, Crystal Structure Refinement, and Electrical Conductivity of $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ / Т. М. Savankova [et al.] // J. Chem. 2014. 7 p.
13. Уточнение кристаллической структуры соединения состава $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ / Е. И. Гетьман [и др.] // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А. Естеств. науки. 2013, № 1. С. 129–131.
14. Синтез, структура и термодинамические свойства апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) в области 350–1000 К / Л. Т. Денисова [и др.] // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 10. С. 1081–1087.
15. Кристаллическая структура, люминесцентные и термодинамические свойства замещенных апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1; 0,2; 0,3$) / Л. Т. Денисова [и др.] // Неорганические материалы. 2021. Т. 57, № 11. С. 1226–1234.
16. High-temperature heat capacity of $\text{Pb}_9\text{R}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) apatites / L. T. Denisova [et al.] // Rus. J. Physical Chemistry A. 2020. Vol. 94, No. 13. P. 2669–2673.
17. Синтез, кристаллическая структура и высокотемпературная теплоемкость замещенных апатитов $\text{Pb}_9\text{R}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) / Л. Т. Денисова [и др.] // Физика твердого тела. 2022. Т. 64, вып. 11. С. 1643–1647.
18. Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства апатита $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3$ / Л. Т. Денисова [и др.] // Физика твердого тела. 2022. Т. 64, № 7. С. 886–890.
19. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.

References

1. Kovács L., Péter Á., Gospodinov M., Capelletti R. Hydroxyl ions in acousto-optic $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ and $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_2$ single crystals. Physica Status Solidi, 2005, Vol. 2, No. 1, pp. 689–692.
2. Dardenne K., Vivien D., Huguenin D. Color of Mn(V)-Substituted Apatites $A_{10}((B, \text{Mn})\text{O}_4)_6\text{F}_2$, $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $B = \text{P}, \text{V}$. Journal of Solid State Chemistry, 1999, Vol. 146, pp. 464–472.
3. Pokhrel S. Hydroxyapatite: preparation, properties and its biomedical applications. Advances in Chemical Engineering, 2018, Vol. 8, pp. 225–240.
4. Azimov Sh. Ju., Ismatov A. A., Fedorov N. F. *Apatity i ih redkozemel'nye analogi* [Apatity and their rare earth analogues]. Tashkent, FAN, 1990, 116 p.
5. Denisova L. T., Golubeva E. O., Belousova N. V., Denisov V. M., Galiakhmetova N. A. Vysokotemperaturnaya teploemkost' apatitov $\text{Pb}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0 - 3$) [High-temperature heat capacity of $\text{Pb}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0 - 3$) apatites]. Fizika tverdogo tela [Physics of the Solid State], 2019, Vol. 61, No. 7, pp. 1343–1346. (In Russ.).
6. Denisova L. T., Molokeyev M. S., Denisov V. M., Golubeva E. O., Galiakhmetova N. A. Sintez, struktura i termodinamicheskie svoystva apatitov $\text{Pb}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0 - 3$) v oblasti 350–950 K [Synthesis,

- structure, and thermophysical properties of $\text{Pb}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0-3$) in the temperature range of 350–950 K]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2020, Vol. 62, No. 11, pp. 2045–2051. (In Russ.).
7. Bulanov E. N., Korshak K. S., Leter M. I., Knyazev A. V., Baikie T. Bi-apatite: synthesis, crystal structure and low-temperature heat capacity. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, Vol. 124, pp. 74–78.
 8. Karzhavin V. K. *Termodinamicheskie velichiny himicheskikh jelementov i soedinenij. Primery ih prakticheskogo primenenija* [Thermodynamic values of chemical elements and compounds. Examples of their practical application]. Apatity, 2011. 160 p.
 9. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Bruker AXS, 2008.
 10. Ivanov S. A. Refinement of the crystal structure of $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ relative to the powder diffraction patterns profile. *Journal of Structural Chemistry*, 1990, Vol. 34, No. 4, pp. 594–598.
 11. Denisov V. M., Denisova L. T., Irtyugo L. A., Biront V. S. Thermal physical properties of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals. *Physics of the Solid State*, 2010, Vol. 52, No. 7, pp. 1362–1365.
 12. Savankova T. M., Akselrud L. G., Ardanova L. I., Ignatov A. V., Get'man E. I., Gladyshevskii R. E., Loboda S. N. Synthesis, Crystal Structure Refinement, and Electrical Conductivity of $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$. *Journal of Chemistry*, 2014, pp. 7.
 13. Get'man E. I., Yablochkova N. V., Loboda S. N., Karakai L. V. Utochnenie kristallicheskoj struktury soedinenija sostava $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ [Refinement of the crystal structure of a compound of the composition $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$]. *Vestnik Doneckogo Nacional'nogo universiteta. Seriya A. Estestvennye nauki* [Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences], 2013, No. 1, pp. 129–131. (In Russ.).
 14. Denisova L. T., Golubeva E. O., Denisov V. M., Kargin Y. F., Zeer G. M., Abkaryan A. K. Heat capacity of $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) apatites in the range 350–1050 K. *Inorganic Materials*, 2020, Vol. 56, No. 10, pp. 1027–1032.
 15. Denisova L. T., Molokeev M. S., Aleksandrovskii A. S., Golubeva E. O., Denisov V. M., Kargin Y. F. Crystal structure, luminescence and thermodynamic properties of $\text{Pb}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1; 0, 2; 0, 3$) substituted apatites. *Inorganic Materials*, 2021, Vol. 57, No. 11, pp. 1158–1166.
 16. Denisova L. T., Golubeva E. O., Denisov V. M., Belousova N. V., Chumilina L. G. High-temperature heat capacity of $\text{Pb}_9\text{R}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) apatites. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2020, Vol. 94, No. 13, pp. 2669–2673.
 17. Denisova L. T., Molokeev M. S., Golubeva E. O., Belousova N. V., Denisov V. M. Sintez, kristallicheskaja struktura i vysokotemperaturnaja teploemkost' zameshchennyh apatitov $\text{Pb}_9\text{R}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) [Synthesis, crystal structure and high-temperature heat capacity of substituted apatites $\text{Pb}_9\text{R}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$)]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2022, Vol. 64, No. 11, pp. 1643–1647. (In Russ.).
 18. Denisova L. T., Molokeev M. S., Golubeva E. O., Belousova N. V., Denisov V. M. Synthesis, crystal structure and thermodynamic properties of apatite $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3$. *Physics of the Solid State*, 2022, Vol. 64, No. 7, pp. 902–906.
 19. Chudnenko K. V. *Termodinamicheskoe modelirovanie v geohimii: teorija, algoritmy, programmnoe obespechenie, prilozhenija* [Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications]. Novosibirsk, Geo, 2010, 287 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Л. Т. Денисова — кандидат химических наук, зав. кафедрой.

Information about the authors

L. T. Denisova — PhD (Chemistry), Head of the department.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.