

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛА ХАНТИТА И ЕГО АНАЛОГОВ – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ХРОМОВЫХ БОРАТОВ

Е. А. Добрецова, Е. Ю. Боровикова, В. В. Мальцев

*Московский государственный университет, Геологический факультет,
г. Москва, amurr@mail.ru*

Хантит образуется в низкотемпературных поверхностных или приповерхностных условиях либо прямым осаждением насыщенных магнием водных растворов, либо в результате изменения ранее образованных карбонатов под действием подобных растворов [Dollase, 1986]. Хантит кристаллизуется в пространственной группе $R32$ с одной формульной единицей в элементарной ячейке. В структуре существует 3 типа координационных полиэдров: тригональные призмы CaO_6 , октаэдры MgO_6 и два типа треугольных CO_3 групп. Атомы углерода первого типа расположены на осях 3-го порядка, группа CO_3 (1) имеют позиционную симметрию D_3 . Остаточные три кристаллографически эквивалентных группы CO_3 (2) расположены вокруг оси 3 и обладают позиционной симметрией C_2 .

На рисунке 1 представлен ИК-спектр хантита [Downs, 2006]. В таблице 1 приведен фактор-групповой анализ внутренних колебаний CO_3 ионов в структуре хантита.

Таблица 1

Внутренние колебания ионов CO_3 хантита

Тип колебаний	Точечная симметрия иона CO_3 D_{3h}	Позиционная симметрия иона CO_3 D_3	Фактор-группа кристалла D_3	Позиционная симметрия иона CO_3 C_2	Фактор группа кристалла D_3
ν_1	A_1'	A_1	A_1 (КР)	A	A_1 (КР) + E (КР, ИК)
ν_2	A_2''	A_2	A_2 (ИК)	B	A_2 (ИК) + E (КР, ИК)
ν_3, ν_4	E'	E	E (КР, ИК)	$A + B$	A_1 (КР) + A_2 (ИК) + $2E$ (КР, ИК)

Примечание: КР – колебания, активные в спектре комбинационного рассеяния, ИК – колебания, активные в инфракрасном спектре.

Полосы в области $1545\text{--}1435\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным асимметричным ν_3 колебаниям ионов CO_3 в двух кристаллографических позициях. Полоса 1115 см^{-1} соответствует валентным симметричным ν_1 колебаниям. Полосы в области $890\text{--}850\text{ см}^{-1}$ отвечают деформационным симметричным ν_2 колебаниям, и полоса 744 см^{-1} – деформационным симметричным колебаниям.

Бораты редкоземельных элементов $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$, где $R - Y$ или $\text{La} - \text{Lu}$, имеют ацентричную структуру природного карбоната хантита $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_3$ (пр. гр. $R32$), в которой в изолированных тригональных призмах вместо Ca находятся р.з.э. или Y , в октаэдрических позициях магния – Cr , а изолированные треугольники CO_3 заменены BO_3 группами [Dollase, 1986]. Интерес к ним вызван комбинацией их функциональных характеристик – нелинейно-оптических, лазерных, активно-нелинейных и др. – в сочетании с высокой термической, химической и механической устойчивостью и уникальной теплопроводностью [Леонюк, 2008]. Кроме того, они интересны своими уникальными магнитными и ферроэлектрическими свойствами, в частности, сосуществованием ферроэлектрического и ферромагнитного упорядочений.

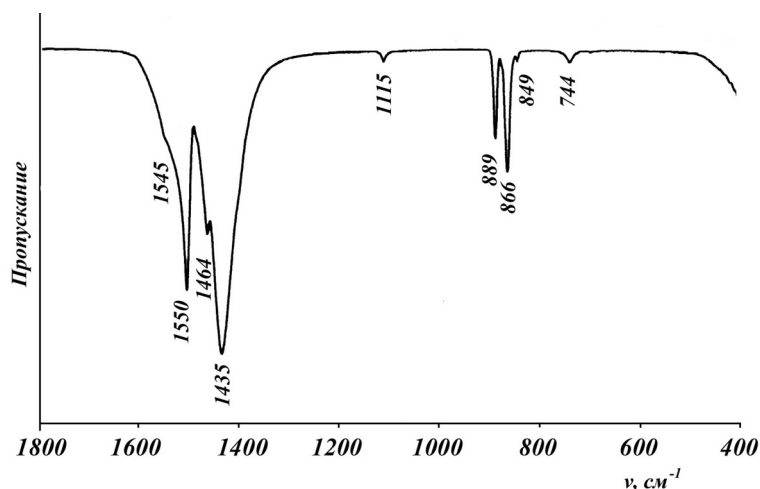


Рис. 1. ИК-спектр хантита.

Помимо ромбоэдрической модификации существует высокотемпературная моноклинная с симметрией $C2/c$, которая структурно изучена для $NdAl_3(VO_3)_4$ [Белоконова, 1988]. Соединения с ромбоэдрической структурой образуются при пониженных температурах ($\sim 880-900$ °C), в более высокотемпературной области, вплоть до $1040-1050$ °C кристаллизуются фазы с симметрией $C2/c$.

Две модификации боратов имеют политипную природу, в каждой из них можно выделить два различных типа слоев одинаковых для обеих разновидностей. В ромбоэдрическом политипе один тип слоев размножен вокруг другого осями 2, а в моноклинном – центрами инверсии. [Белоконова, 1983]. Близость строения двух политипов вызывает трудности разделения их методами порошковой рентгенографии. Метод ИК-спектроскопии, чувствительный к близкому порядку расположения атомов позволяет отнести бораты к конкретной пространственной группе, а также установить присутствие слоев одного политипа в структуре другого.

Фактор-групповой анализ колебаний треугольных ионов в структуре хантита (табл. 1) справедлив также для ромбоэдрических политипов редкоземельных боратов. В боратах с пр. гр. $C2/c$ также имеется две, но обе позиции общего положения для атомов В, соответственно с позиционной симметрией C_1 (1). В таблице 2 показано, как преобразуются колебания VO_3 при переходе от позиционной группы симметрии к фактор-группе пр.гр. кристалла C_{2h} .

Таблица 2

Внутренние колебания ионов VO_3 моноклинной модификации $C2/c$ боратов $RCr_3(VO_3)_4$, где R – Y или La – Lu

Тип колебаний	Точечная симметрия иона VO_3 D_{3h}	Позиционная симметрия иона VO_3 C_1	Фактор-группа кристалла C_{2h}
ν_1	A_1'	A	$A_g(KP) + B_g(KP) + A_u(ИК) + B_u(ИК)$
ν_2	A_2''	A	$A_g(KP) + B_g(KP) + A_u(ИК) + B_u(ИК)$
ν_3, ν_4	E'	2A	$2A_g(KP) + 2B_g(KP) + 2A_u(ИК) + 2B_u(ИК)$

Как следует из таблицы 1 в ИК-спектрах боратов с пр. гр. R32 правилами отбора разрешены 1 полоса ν_1 , три полосы ν_2 , и по 4 полосы ν_3 и ν_4 колебаний VO_3 ионов. В ИК-спектрах боратов с пространственной группой $C2/c$ могут проявляться следующий колебания: по 4 полосы ν_1 и ν_2 , и по 8 полос ν_3 и ν_4 колебаний VO_3 ионов. (табл. 2) На рисунке 2 представлены спектры ромбоэдрического (рис. 2.1) и моноклинного (рис. 2.2) боратов. В спектре $GdCr_3(VO_3)_4$ (рис. 2.1) в области $1360-1100$ cm^{-1} проявляется 4 полосы ν_3 колебаний в соответствии с правилами отбора для пр. гр. R32. В области $780-650$ cm^{-1} проявляются деформационные колебания ν_2 и ν_4 . Ниже 500 cm^{-1} в спектре наблю-

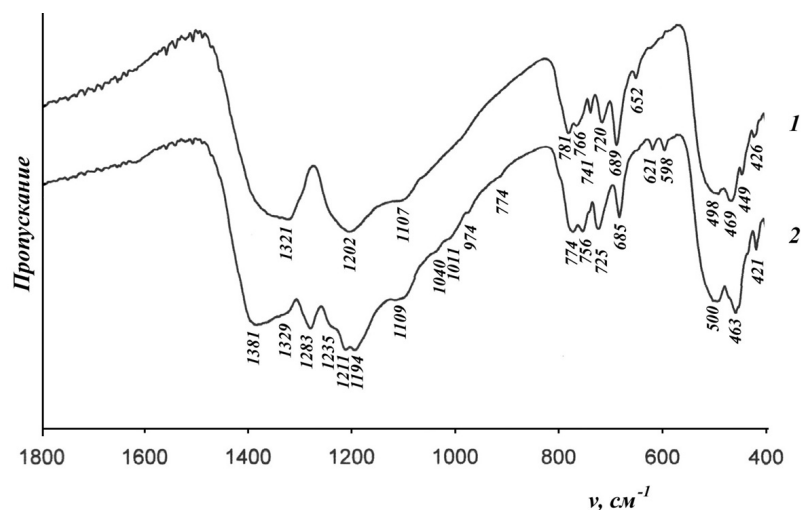


Рис. 2. ИК-спектры редкоземельных хромовых боратов:
1 – $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ (R32), 2 – $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ (C2/c).

даются трансляционные колебания Cr. В ИК-спектре $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 2.2) в области ν_3 колебаний наблюдается 7 из разрешенных 8 полос для моноклинной модификации. Слабые полосы $1040\text{--}970\text{ см}^{-1}$ относятся к ν_1 колебаниям. В области деформационных колебаний появляется характерный дублет полос 620 и 598 см^{-1} . По характеру ИК-спектров было выявлено, что бораты с крупными катионами La – Nd кристаллизуются исключительно в моноклинной модификации. Бораты с редкоземельными катионами средних размеров от Sm до Er при температурах кристаллизации $880\text{--}900\text{ °C}$ и отношении шихты к растворителю 1:1 образуют фазы с пр. гр. R32, а при температурах $\sim 1040\text{--}1050\text{ °C}$ и отношении шихты к растворителю 2,3: 1 – фазы с пр. гр. C2/c. В промежуточном интервале температур бораты с этими редкоземельными катионами образуют ромбоэдрические фазы, в структуру которых встроены слои упорядоченные по моноклинному закону.

Литература

- Белоконева Е. Л., Леонюк Н. И., Пащикова А. В., Тимченко Т. И. Новые модификации редкоземельных алюминиевых боратов // Кристаллография. 1988 Т. 33. № 5. С. 1287.
- Белоконева Е. Л., Тимченко Т. И. Политипные соотношения в структурах боратов с общей формулой $\text{RaAl}_3(\text{BO}_3)_4$, R = Y, Nd, Gd // Кристаллография. 1983. Т. 28. Вып. 6. С. 1118–1123.
- Леонюк Н. И. Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов-расплавов // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 546–554.
- Dollase W. A., Reeder R. J. Crystal structure refinement of huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, with X-ray powder data // Am. Miner. 1986. V. 71. P. 163–166.
- Downs R. T. (2006) The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. O03-13 (<http://rruff.info/>).