

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМО- И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ШПИНЕЛЕЙ

В.С.Куражковская, Г.И.Дорохова, К.А.Розенберг, Ю.К.Кабалов

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва

Вестник ОГГГН РАН № 5 т.1(15)'2000

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/term7

Шпинель - широко распространенный в природе высокотемпературный минерал состава $Me^{2+}Me^{3+}_2O_4$. Пространственная группа $Fd3m$, $Z=8$. В нормальных шпинелях двухвалентные катионы располагаются в тетраэдрических, а трехвалентные - в октаэдрических позициях структуры. В работе методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии изучены структурные особенности благородной шпинели (Кухинал, ЮЗ Памир), герцинита (Хибинский массив) и хромсодержащих шпинелей Урала.

Анализы химического состава проведены на микроанализаторе Camebax SX-50 (алюмош-

пинели) и JXA-5 (хромшпинели). Рентгенодифракционные спектры получены на дифрактометре АДП-2 на молибденовом излучении с циркониевым фильтром при ступенчатом сканировании с шагом 2Θ 0.025° и экспозицией 10 сек. ИК-спектры поглощения образцов, приготовленных методом тонкодисперсных пленок на подложке KBr, записаны на спектрофотометре Specord-75IR в диапазоне частот $1000-400\text{ см}^{-1}$.

Результаты исследований приведены в таблице и на рисунке.

Таблица

Параметры элементарной ячейки и положение полос в ИК-спектрах шпинелей

№	Кристаллохимические формулы	Параметры элементар. ячейки, Å	Положение полос в ИК спектре, см^{-1}
1	$(Mg_{0.99}Fe_{0.01})(Al_{1.97}Fe_{0.03})O_4$	8.0261	675,575(сл),515
2	$(Fe_{0.95}Mn_{0.03}Mg_{0.02})(Al_{1.97}Fe_{0.03})O_4$	8.1331	650, 555, 500
3	$(Fe_{0.295}Mg_{0.668}Ni_{0.006}Mn_{0.001}Ti_{0.001})(Al_{1.635}Cr_{0.394})O_4$	8.1514	660,548(сл),500
4	$(Fe_{0.496}Mg_{0.498}Ni_{0.001}Mn_{0.009}Ti_{0.002})(Al_{0.458}Cr_{1.305}Fe_{0.227}V_{0.030})O_4$	8.3079	625, 500
5	$(Fe_{0.560}Mg_{0.430}Ni_{0.001}Mn_{0.013}Ti_{0.020})(Al_{0.197}Cr_{1.593}Fe_{0.203}V_{0.003})O_4$	8.3471	618, 495
6	$(Fe_{0.731}Mg_{0.264}Ni_{0.003}Mn_{0.018}Ti_{0.015})(Al_{0.282}Cr_{1.104}Fe_{0.584})O_4$	8.3495	610, 480

Колебания в конденсированных металл - кислородных соединениях делятся на две группы: колебания атомов кислорода относительно тяжелых по сравнению с ними и почти неподвижных катионов и колебания катионов относительно друг друга, в которые атомы кислорода дают минимальный вклад. В шпинели с пр.гр. $Fd3m$ (O_h) могут наблюдаться четыре трижды вырожденных колебания F_{1u} . В структуре один тетраэдрический и три октаэдрических катиона делят общий атом кислорода. Симметрия позиции кислорода C_{3v} : в вершине тригональной призмы находится тетраэдрический катион и в основании - три октаэдрических. Смещение атома кислорода может происходить вдоль оси третьего порядка и перпендикулярно к ней [1]. В первом случае наблюдается колебание F_{1u}^1 связи $Me^{2+}-O-3Me^{3+}$ (где Me^{2+} - тетраэдрический катион, $3Me^{3+}$ - три октаэдрических катиона). Этому колебанию соответствует высокочастотная полоса спектра. При движении кислорода перпендикулярно оси третьего порядка происходит колебание F_{1u}^2 связи $Me^{3+}-O-2Me^{3+}$, в котором участвуют только октаэдрические катионы. Ему соответствует низкочастотная полоса спектра. Мало интенсивные колебания катионов относительно друг друга F_{1u}^3 ($Me^{3+}-Me^{3+}$) и F_{1u}^4 ($Me^{2+}-Me^{2+}$) происходят при более низких частотах и в большинстве случаев не

фиксируются используемым прибором. Частота колебания определяется силовой постоянной, величина которой обратно пропорциональна размеру и массе атомов. При замещении Mg на Fe в тетраэдрах и Al на Cr и Fe в октаэдрах происходит закономерный рост параметров элементарной ячейки и сдвиг полос к меньшим частотам (табл. и рис.1) При переходе от благородной шпинели к хромшпинелям, по мере замещения в тетраэдрах Mg на более крупные и тяжелые катионы Fe^{2+} и одновременного замещения в октаэдрах Al на Cr и Fe^{3+} , в ИК-спектрах наблюдается сдвиг полосы F_{1u}^1 колебания $Me^{2+}-O-3Me^{3+}$ от 675 к 610 см^{-1} . Более высокое значение частоты этого колебания в герцините (650 см^{-1}), в котором тетраэдрические позиции практически полностью заняты Fe^{2+} , вызвано отсутствием крупных и тяжелых трехвалентных катионов в октаэдрах.

Шпинели, содержащие в октаэдрических позициях легкие атомы Al, обнаруживают некоторые аномалии в низкочастотной области спектра. Al по сравнению с более тяжелыми трехвалентными катионами в большей степени участвует в колебании F_{1u}^2 ($Me^{3+}-O-2Me^{3+}$). В результате колебания F_{1u}^2 и F_{1u}^3 сближаются по частоте [1]. В спектре герцинита (рис.1, 2) полоса колебаний F_{1u}^3 (Al-Al) сдвигается в область F_{1u}^2 колебаний. Спектральная картина представляет собой три-

плет интенсивных полос: F_{1u}^1 - 650 см^{-1} , F_{1u}^2 - 555 см^{-1} , F_{1u}^3 - 500 см^{-1} . Участие Al в колебании F_{1u}^2 проявляется в ИК-спектре благородной шпинели заметным увеличением ширины полосы F_{1u}^2 , появлением на ее фоне мало интенсивной полосы 575 см^{-1} и сдвигом самой полосы в более низкочастотную область ($555 \rightarrow 515\text{ см}^{-1}$) (рис.1, 1).

При замещении части атомов Al в октаэдрах хромом (обр. 3) полоса F_{1u}^2 смещается к более низким частотам ($515 \rightarrow 500\text{ см}^{-1}$) в соответствии с большим размером и массой Cr. Однако еще достаточно высокое содержание Al обуславливает повышенную ширину этой полосы, наличие плеча на ее фоне 548 см^{-1} и заниженное значение частоты этой полосы (рис.1, 3). В образце 4 катионы Cr и Fe^{3+} заполняют три четверти октаэдрических позиций. Влияние Al на положение полосы F_{1u}^2 незначительно. Полоса более узкая, отсутствует плечо, частота ее не изменяется (рис.1, 4). Можно предположить, что эта полоса соответствует практически чистому колебанию связи $\text{Me}^{3+}\text{-O-2Me}^{3+}$ без вклада колебания Al-Al. Дальнейшее небольшое возрастание суммы катионов Cr и Fe в октаэдрах в образце 5 ведет к незначительному (на 5 см^{-1}) сдвигу полосы F_{1u}^2 к низким частотам. В ИК-спектре образца 6 эта полоса сдвинулась еще на 15 см^{-1} , несмотря на уменьшение содержания суммы Cr и Fe (рис.1, 6). Это связано с увеличением в два - три раза количества Fe^{3+} , ионы которого крупнее и тяжелее Cr.

Итак, в результате рентгенографического и ИК-спектроскопического исследования алюмо- и хромсодержащих шпинелей установлена взаимосвязь роста параметров элементарной ячейки, сдвига полос в спектре и изоморфных замещений. Методом ИК-спектроскопии изучены структурные изменения, связанные с изоморфизмом атомов отдельно в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Показано влияние не только размерных факторов, но и химической природы атомов на ИК-спектры. В алюмошпинелях и смешанных алюмо-хромшпинелях обнаружен аномальный характер колебаний атомов Al.

1. Farmer V.C. Infrared spectra of minerals, London, 1974.

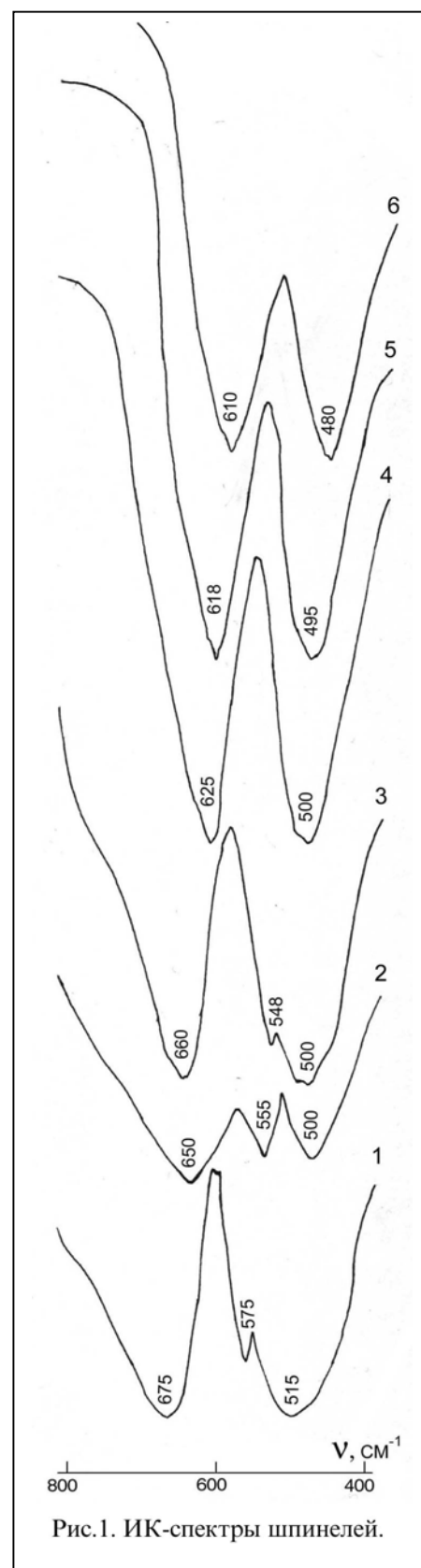


Рис.1. ИК-спектры шпинелей.