

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ АРКТИТЕ $\text{BaCa}_7\text{Na}_5(\text{PO}_4)_6\text{F}_3$ ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА: УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Ильин Г.С.<sup>1</sup>, Дейнеко Д.В.<sup>1,2</sup>, Панкрушина Е.А.<sup>1,3</sup>, Булатов В.А.<sup>3</sup>, Чуканов Н.В.<sup>4</sup>, Аксенов С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия, [grinart7@gmail.com](mailto:grinart7@gmail.com)

<sup>2</sup>Московский государственный университет, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

Хибинский массив, расположенный на Кольском п-ове, является крупнейшей в мире щелочной интрузией. Одним из эндемичных видов Хибин является арктит (от греческого слова «arctikos» – северный) с идеализированной формулой  $\text{BaCa}_7\text{Na}_5(\text{PO}_4)_6\text{F}_3$ , который был обнаружен в 1977 году А.П. Хомяковым [Хомяков и др., 1981]. Арктит – пневматолито-гидротермальный минерал, кристаллизующийся из пересыщенных щелочами летучими и редкими элементами остаточных силикатно-солевых жидкостей на конечных этапах формирования агпаитовых нефелиновых сиенитов [Хомяков и др., 1981]. В настоящее время арктит входит в одноименную надгруппу [Juroszek et al., 2022].

Осенью 2022 г. при обследовании отвалов породы, изъятых из тела г. Юкспор, с помощью портативного источника УФ-излучения с длиной волны 365 нм одним из авторов были обнаружены многочисленные зерна минерала (размером до 5 мм) с яркой люминесценцией в синем спектре. Дальнейшее исследование показало, что обнаруженный минерал является арктитом. Судя по литературным данным, это первая подобная находка на горе Юкспор. В данной работе мы повторно изучили кристаллическую структуру арктита методом рентгеноструктурного анализа, а также исследовали тонкие особенности строения методами ИК- и КР-спектроскопии (в том числе при высоких температурах). Для арктита и его синтетических аналогов хорошо известна синяя люминесценция [Wilson et al., 2014; Zhou et al., 2013] при длинах волн возбуждающего излучения 254 нм и 365 нм, связанная, предположительно, с ионами  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , изоморфно замещающими кальций. В этой связи нами также были изучены люминесцентные свойства арктита.

**Экспериментальная часть.** Определение химического состава образцов выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 в ЦКП «Геоаналитик» (г. Екатеринбург). Анализ проводился при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе электронного зонда 20 нА с использованием кристалл-анализаторов

TAP, LPC0, LPET, LIF. Время накопления импульсов в максимуме пика составило 10 с. Эмпирическая формула, рассчитанная на 6 атомов фосфора, имеет вид ( $Z = 3$ ):  $\text{BaCa}_{6.62}\text{Na}_{4.4}\text{Ce}_{0.07}\text{La}_{0.03}(\text{P}_6\text{O}_{24})\text{F}_{2.85}$ .

Рентгеноструктурные исследования арктита выполнены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (HyPix-детектор;  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение). Параметры тригональной ячейки:  $a = 7.0773(1)$ ,  $c = 41.2197(6)$  Å,  $V = 1788.01(4)$  Å<sup>3</sup>; пр. гр.  $R\bar{3}m$ . Структура уточнена до итогового значения  $R = 1.79\%$  в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 829 рефлексов с  $I > 3\sigma(I)$ .

Кристаллическая структура арктита с горы Юкспор в целом близка к ранее изученной [Соколова и др., 1984] и характеризуется наличием анионоцентрированных  $[\text{F}_3\text{M}_{12}]$ -тримеров (где  $M = \text{Na}, \text{Ca}$ ) из связанных по граням анионоцентрированных  $\text{FM}_6$ -октаэдров [Krivovichev, 2008]. В структуре арктита можно выделить два типа слоев, которые чередуются вдоль параметра  $c$  (рис. 1 а): слой I состава  $\{\text{Ba}(\text{PO}_4)_2\}$  образован крупными икосаэдрами бария, которые объединяются с помощью  $\text{PO}_4$ -тетраэдров (рис. 1 б); слой II состава  $\{[\text{F}_3\text{Ca}_7\text{Na}_5](\text{PO}_4)_4\}$  образован анионоцентрированными тримерами и изолированными  $\text{PO}_4$ -тетраэдрами (рис. 1 в).

Регистрация рамановских спектров и анализ динамики решетки минерала выполнены в диапазоне температур 83–873 К с использованием спектрометра Labram HR Evolution, оборудованного термоприставкой Linkam TSM 600 (возбуждение 633 нм).

На основе структурных данных для арктита набор фононных мод в центре зоны Бриллюэна имеет вид  $\Gamma = 19\text{A}_{1g} + 6\text{A}_{1u} + 6\text{A}_{2g} + 20\text{A}_{2u} + 26\text{E}_u + 25\text{E}_g$ ; однако их расшифровка и интерпретация соответствующих рамановских данных остается под вопросом. Основываясь на данных по минералам надгруппы арктита [Juroszek et al., 2022], наблюдаемые колебательные моды можно разделить на внешние колебания (решеточные акустические моды, колебания решетки до  $\sim 300$  см<sup>-1</sup>), связанные со сложным коллективным атомным смещением иона F, Ca–O, Na–O, Ba–O, и

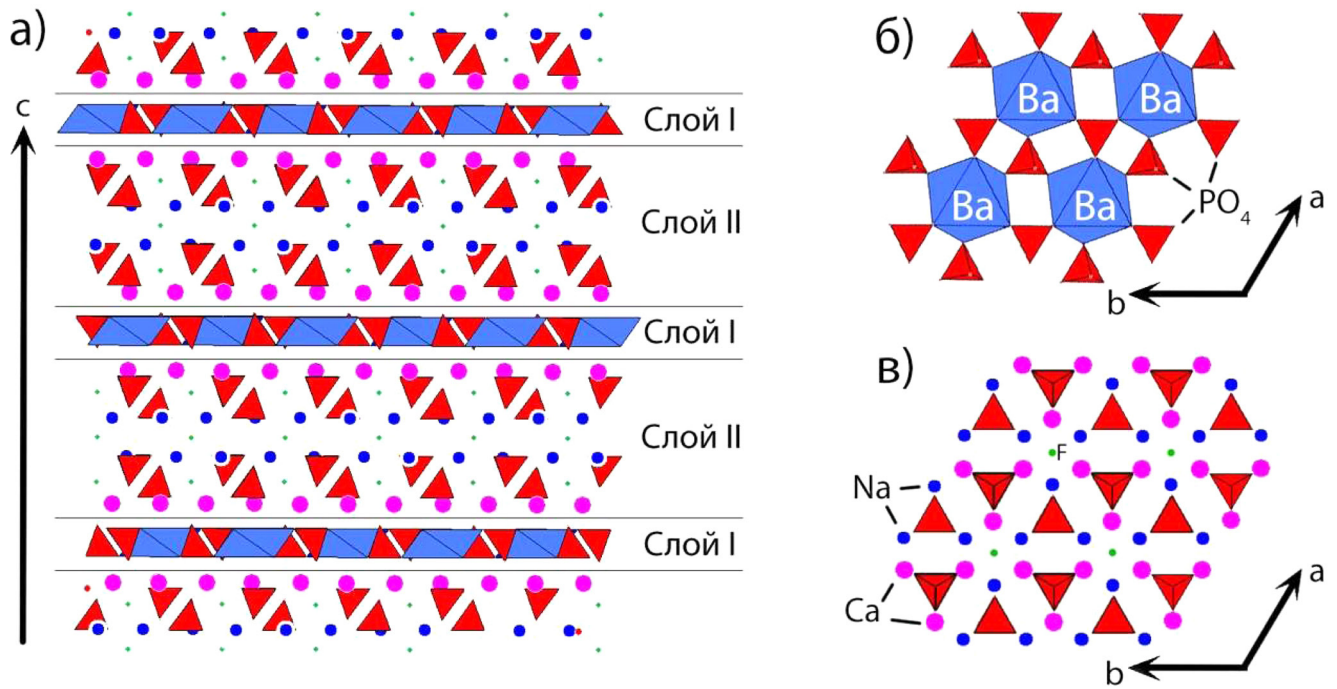


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры арктита (а), слоя I (б) и слоя II (в)

внутренние колебания  $\text{PO}_4$ -тетраэдров. Последние идентифицируются как  $\nu_2(\text{PO}_4) \sim 429, 448 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_4(\text{PO}_4) \sim 566, 575, 606 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_1(\text{PO}_4) \sim 941, 949, 956 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3(\text{PO}_4) \sim 1033, 1069, 1122 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2 а). Следует отметить, что колебание  $\nu_1(\text{PO}_4)$  является невырожденным из-за наличия в структуре трех неэквивалентных  $\text{PO}_4$ -тетраэдров.

По данным температурно-зависимой рамановской спектроскопии арктит стабилен до  $\sim 693 \text{ К}$ , после чего наблюдалось его разрушение. В диапазоне температур  $83\text{--}673 \text{ К}$  для большинства мод наблюдается монотонный сдвиг в низкоэнергетическую область и уширение линий.

Инфракрасный (ИК) спектр арктита с г. Юкспор (рис. 2 б), предварительно растертого в агатовой ступке и запрессованного в таблетку с KBr, снят на ИК Фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел  $360\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$  при разрешающей способности  $4 \text{ см}^{-1}$  и числе сканирований, равном 16.

Полосы в диапазонах  $1000\text{--}1070, 560\text{--}610$  и  $420\text{--}490 \text{ см}^{-1}$  и полоса при  $936 \text{ см}^{-1}$  относятся к асимметричным валентным [мода  $F_2(\nu_3)$ ], деформационным [мода  $F_2(\nu_4)$ ], деформационным [мода  $E(\nu_2)$ ] и симметричным валентным [мода  $A_1(\nu_1)$ ] колебаниям фосфатного аниона, соответственно. Очень слабое поглощение в окрестности  $2000 \text{ см}^{-1}$  относится к обертонам. ИК-спектр арктита с г. Юкспор отличается от ИК-спектра голотипного образца этого минерала [Chukanov, 2014] присутствием дополнительных сла-

бых полос валентных (при  $3175$  и  $3320 \text{ см}^{-1}$ ) и либрационных (при  $706$  и  $741 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний ионов  $\text{OH}^-$ . Возможно, дефицит фтора в эмпирической формуле минерала связан с вхождением небольшого количества гидроксильных анионов в позицию F. Присутствие в ИК-спектре запрещенной для идеального тетраэдра полосы  $A_1(\nu_1)$ , а также запрещенных для идеального тетраэдра полос  $F_2(\nu_3)$  в КР-спектре указывает на искажение группы  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Измерение спектров возбуждения и излучения фотолюминесценции проводилось на спектрофлюориметре Cary Eclipse (Agilent Technologies), в качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа ( $75 \text{ кВт}$ , длина импульса  $\tau = 2 \mu\text{с}$ , с частотой  $\nu = 80 \text{ Гц}$ , спектральное разрешение  $0.5 \text{ нм}$ ; PMT Hamamatsu R928).

На спектрах излучения фотолюминесценции, зарегистрированных при  $365 \text{ нм}$  и  $254 \text{ нм}$  возбуждающего излучения, присутствует набор полос, профиль которых не изменяется. Спектры имеют слабую интенсивность. Полоса в области  $450\text{--}550 \text{ нм}$ , предположительно, соответствует  $\text{Eu}^{2+}$ , для которого характерны широкие полосы излучения за счет межконфигурационного перехода  $5d\text{--}4f$ . Также в спектре можно выделить 3 полосы, относящиеся к внутриконтинуальным  $4f\text{--}4f$  переходам иона  $\text{Sm}^{3+}$ . Данные полосы соответствуют переходам с нижнего возбужденного уровня  ${}^5G_{5/2}$  на термы основного состояния:  ${}^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  ( $\sim 575 \text{ нм}$ ),  ${}^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  ( $\sim 600 \text{ нм}$ ),  ${}^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  ( $\sim 650 \text{ нм}$ ). Стоит отметить,

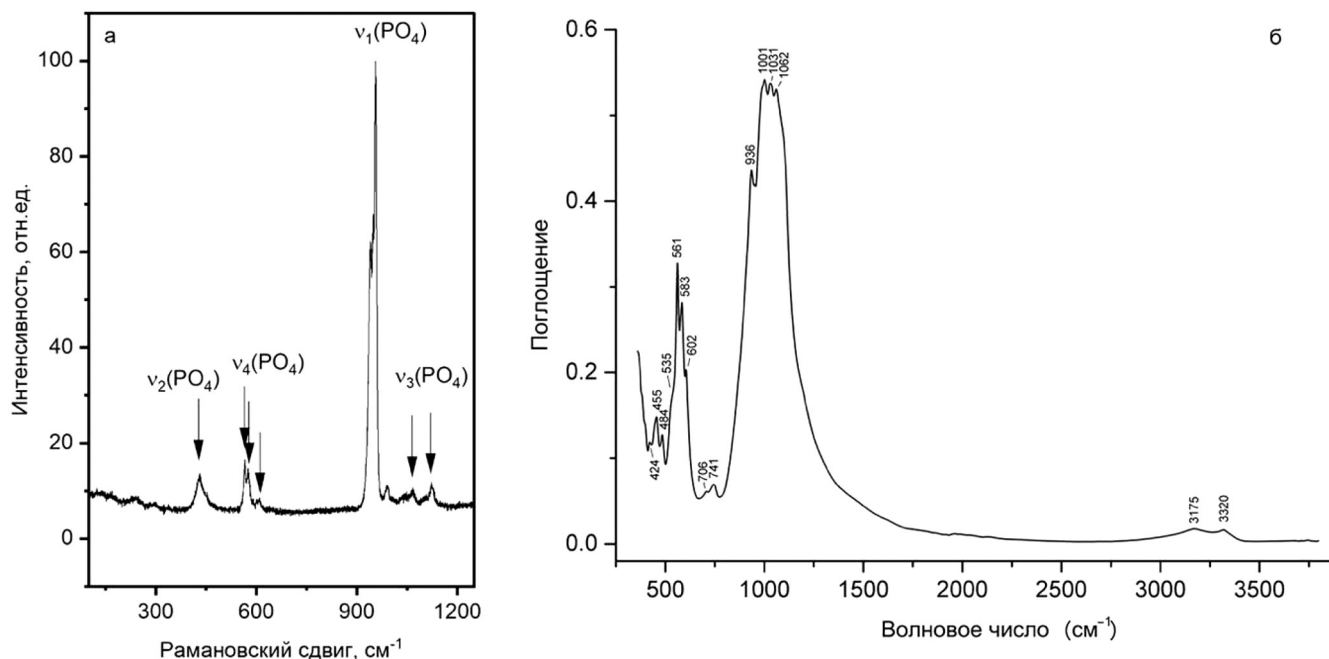


Рис. 2. Рамановский спектр кристалла арктита (а) и ИК-спектр арктита с г. Юкспор (б)

что слабо разрешенные линии иона  $\text{Sm}^{3+}$  связаны с общей низкой интенсивностью спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ №20-77-10065.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова Е.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Хомяков А.П. Кристаллическая структура нового фосфата Na, Ca и  $\text{Ba}(\text{Na}_3\text{Ca})\text{Ca}_6\text{Ba}[\text{PO}_4]_6\text{F}_3$  // Доклады АН СССР. 1984. Т. 274. № 1. С. 78–83.
2. Хомяков А.П., Быкова А.В., Курова Т.А. Арктит  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{F}$  – новый минерал // Записки ВМО. 1981. Т. 110. № 4. С. 506–508.
3. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 2014. 1716 p.
4. Juroszek R., Krüger B., Marciniak-Maliszewska B., Ternes B. Minerals of the arctite supergroup from the Bellerberg volcano xenoliths, Germany // Mineral. Mag. 2022. V. 86(6). P. 929–939.
5. Krivovichev S.V. Minerals with antiperovskite structure: a review // Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater. 2008. V. 223(1–2). P. 109–113.
6. Wilson N.C., MacRae C.M., Torpy A., Gaft M., Götze J., Lenz C., Nasdala L., Hanchar J.M., Barmarin G. Luminescence database – an update // Microsc. Microanal. 2014. V. 20(S3). P. 916–917.
7. Zhou J., Xia Z., You H., Shen K., Yang M., Liao L. Synthesis and tunable luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ -activated  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{F}$  phosphors based on energy transfer // J. Lumin. 2013. V. 135. P. 20–25.