

Литература

- Анкушев М. Н., Панкрушина Е. А., Михеева А. В. Рамановская спектроскопия зональных оливинов в древних металлургических шлаках Южного Урала // Уральская минералогическая школа–2018. Екатеринбург, 2018. С. 13–18.
- Щапова Ю. В., Вотяков С. Л., Панкрушина Е. А., Замятин Д. А. К методике идентификации и исследования локальных особенностей структуры минералов-концентраторов по данным рамановской спектроскопии // Ежегодник–2016. Тр. ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2017. С. 315–328.
- Chopelas A. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticelite // American Mineralogist. 1991. Vol. 76. № 7. P. 1101–1109.
- Kuebler K. E., Jolliff B. L., Wang A., Haskin L. A. Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006. Vol. 70. P. 6201–6222.
- Breitenfeld L. B., Dyar M. D., Carey C. J., Tague T. J., Wang Jr. P., Mullen T. Predicting olivine composition using Raman spectroscopy through band shift and multivariate analyses // American Mineralogist. 2018. Vol. 103. № 11. P. 1827–1836.
- Gucsik A., Endo T., Nishido H., Ninagawa K., Kayama M., Berczi S., Nagy S., Abraham P., Kimura Y., Miura H., Gyollai I., Simonia I., Rozsa P., Posta J., Apai D., Mihalyi K., Nagy M., Ott U. Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy of forsterite from Kaba meteorite: an application to the study of hydrothermal alteration of parent body // Meteoritics and Planetary Science. 2013. Vol. 48. № 12. P. 2577–2596.
- Pittarello L., Baert K., Debaille V., Claey s P. Screening and classification of ordinary chondrites by Raman spectroscopy // Meteoritics and Planetary Science. 2015. Vol. 50. P. 1718–1732.
- Saikia B. J., Parthasarathy G., Borah R. R., Borthakur R., Sarmah A. J. D. Meteorite fall at Sadiya, India: a Raman spectroscopic classification // Journal of Astrophysics and Aerospace Technology. 2017. Vol. 5 P. 149.
- Scheeres D. J. Lunar and planetary science XXXVI. Image (Rochester N.Y.), 2005. P. 5–6.
- Wang A., Kuebler K., Jolliff B., Haskin L. A. Mineralogy of a Martian meteorite as determined by Raman spectroscopy // Journal of Raman Spectroscopy. 2004. Vol. 35. P. 504–514.

Е. А. Панкрушина, А. С. Кобузов, Ю. В. Щапова, С. Л. Вотяков
Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
pankrushina@igg.uran.ru

Статистические подходы к обработке массивов данных в рамановской термоспектроскопии минералов (на примере титанита)

Современное оборудование для микроанализа материалов *in situ* (оптические рамановские спектрометры, ИК-Фурье микроскопы и т. д.) поставляет большие выборки цифровых данных, характеризующие анализируемый материал с высокой локальностью и чувствительностью. В минералогии большие массивы данных возникают при картировании гетерогенных зерен минералов на основе рамановской (КР) и ИК спектроскопии, при анализе спектров, полученных при вариациях некоторого внешнего фактора χ (температуры, давления, химического состава и др.). При этом вариации спектров несут важную информацию о динамике кристаллической решетки, кинетике процессов, пространственной структурной и химической неоднородности минералов. Традиционные методы обработки массивов спектров основаны на алгоритмах определения количества и характеристик их отдельных составляющих с

использование процедуры «*peak fitting*». Однако часто возникает проблема ее неоднозначности и необъективности, невозможности соотнесения параметров составляющих спектра, полученных в рамках данной процедуры, с физическими характеристиками материала. В частности, это имеет место при анализе плохо разрешенных спектров в кристаллах со структурным и химическим разупорядочением, при высоких температурах наблюдения и т. д. В подобных случаях перспективно привлечение статистических методов анализа массивов данных без использования неоднозначных процедур разложения отдельных спектров на составляющие.

Цель данной работы состоит в апробации статистических методов обработки массивов температурно-зависимых спектров КР минералов (на примере титанита) для идентификации *in situ* термоиндуцированных явлений. Нами исследован кристалл титанита (CaSiTiO_5 , пространственная группа $P2_1/a$ ($Z=4$)) из Сарановского месторождения вермикулита (Урал). Содержание основных примесей в нем (Al и Fe) составляет 0.11 ± 0.02 и 0.24 ± 0.04 мас. %, соответственно. Спектры КР образца в интервале T 80–880 К получены на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution с микроскопом Olympus BX-FM, He-Ne-лазером 633 нм и термоячейкой Linkam TSM 600. Регистрация спектров проводилась при нагревании образца с шагом 20 К. При лазерном возбуждении 633 нм в спектрах КР присутствовал люминесцентный фон, который вычитался перед статистической обработкой. С целью идентификации и анализа в массивах температурно-зависимых спектров КР титанита (рис. 1) «критических» участков, обусловленных термоиндуцированными процессами, использованы статистические алгоритмы, основанные на расчете коэффициентов асимметрии (экссесса) распределения спектральных данных, а также параметров, связанных с автокорреляционной функцией.

Применение автокорреляционной функции (ACoF) для анализа спектральных данных предложено в работе [Salje et al., 2000]. В последующем [Robben, 2017] она была использована для анализа данных терморентгенодифракционных данных.

Каждая точка автокорреляционной функции ($\text{Corr}(\alpha, \omega') = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\omega + \omega') \alpha(\omega) d\omega$ [Press

et al., 1993], где $\alpha(\omega)$ – исходный спектр, $\alpha(\omega + \omega')$ – смещенная на значение ω' копия спектра) несет в себе информацию о каждой точке спектра исходного массива. Это позволяет, анализируя температурную зависимость одной точки ACoF, фиксировать изменения в температурной зависимости любой другой точки спектра. На этом основано применение вычисляемых на основе ACoF параметров ΔCoF и λ' [Salje et al., 2000; Robben, 2017], позволяющих провести параметризацию эффективной ширины линий отдельных полос или групп полос в спектрах и эффективно определить области разнообразных критических явлений, в том числе фазовых переходов.

Для апробации данного, а также второго использованного алгоритма и их программных реализаций выполнены расчеты тестовых модельных массивов данных, включающих одиночную линию гауссовой формы с фиксированной шириной и различным положением ее центра, а также с фиксированным центром линии и различной шириной (рис. 2). Исходя из физического смысла, параметры ΔCoF и λ' автокорреляционной функции [Salje et al., 2000; Robben, 2017] должны увеличиваться при уширении линий спектра и практически не изменяться при их сдвиге, что наглядно иллюстрируется применением алгоритма функции ACoF для модельных примеров (см. рис. 2).

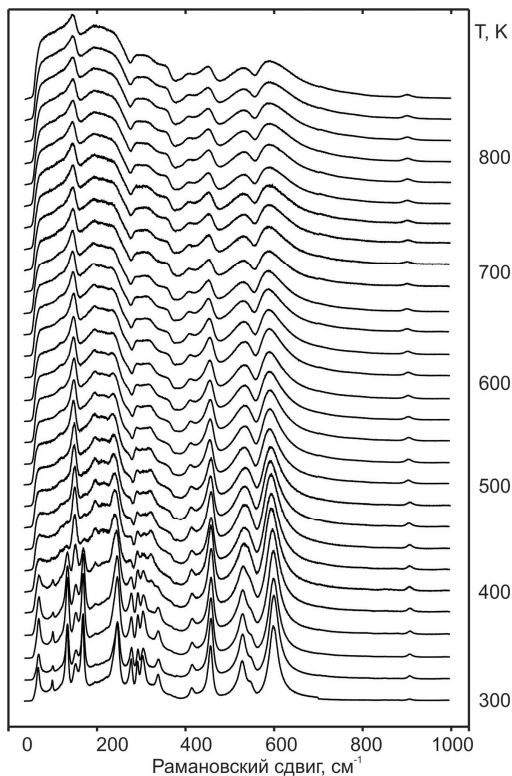


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния титанита при температурах 300–870 К.

делить границы ее начала и завершения. Как видно из рисунка 2, значения коэффициентов асимметрии и эксцесса не меняются при сдвиге модельной линии, но эффективно реагируют на ее уширение.

Спектры КР титанита при разных температурах представлены на рисунке 1, а на рисунке 2 ж, к – 2D-карты температурной динамики изменения колебательных мод $\Gamma=24A_g+24B_g+23A_u+22B_u$, где A_g, B_g – раман-активные, A_u, B_u – ИК активные [Zhang et al., 2013]. Установлено, что в интервале 80–350 К наблюдается сдвиг в низкоэнергетическую область и уширение колебательных мод без явного изменения вида спектров. В интервале 350–500 К, наряду со сдвигом и уширением мод, фиксируется значимое изменение вида спектра, состоящие в уменьшении интенсивности одних и росте интенсивности других линий (изменения их числа). При $T > 500$ К происходит уширение и сдвиг максимумов без изменения вида спектра.

Известно [Zhang et al., 2013], что кристаллический низкопримесный титанит в области 500 К испытывает фазовый $P2_1/c \rightarrow C2/c$ переход, обусловленный изменением положения ионов Ti в октаэдрах, а также последующие структурные перестройки в области 850 К. Радиационное повреждение минерала приводит к особенностям его температурного поведения в области фазового перехода. В исследованном титаните, по-видимому, вследствие наличия примесей и радиационных дефектов (аморф-

В алгоритме анализа, основанном на использовании коэффициентов асимметрии и эксцесса распределения спектральных данных, линия фона спектра представляется как математическое ожидание спектральной интенсивности, а спектральные пики – как статистические отклонения от нормального распределения [D'Agostino, 1973]:

$$\gamma_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\alpha_i - \bar{\alpha}}{\sigma} \right]^3 \quad \text{и}$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\alpha_i - \bar{\alpha}}{\sigma} \right]^4,$$

где γ_1 – асимметрия; γ_2 – эксцесс; N – количество точек спектра; α_i – интенсивности; $\bar{\alpha}$ – математическое ожидание спектральной интенсивности; σ – среднее квадратичное отклонение [Press et al., 1993]. Этот подход позволяет охарактеризовать некоторые средневзвешенные характеристики спектральных линий. В ряде случаев он позволяет не только зафиксировать область «критического» изменения характеристик материала, но и определить

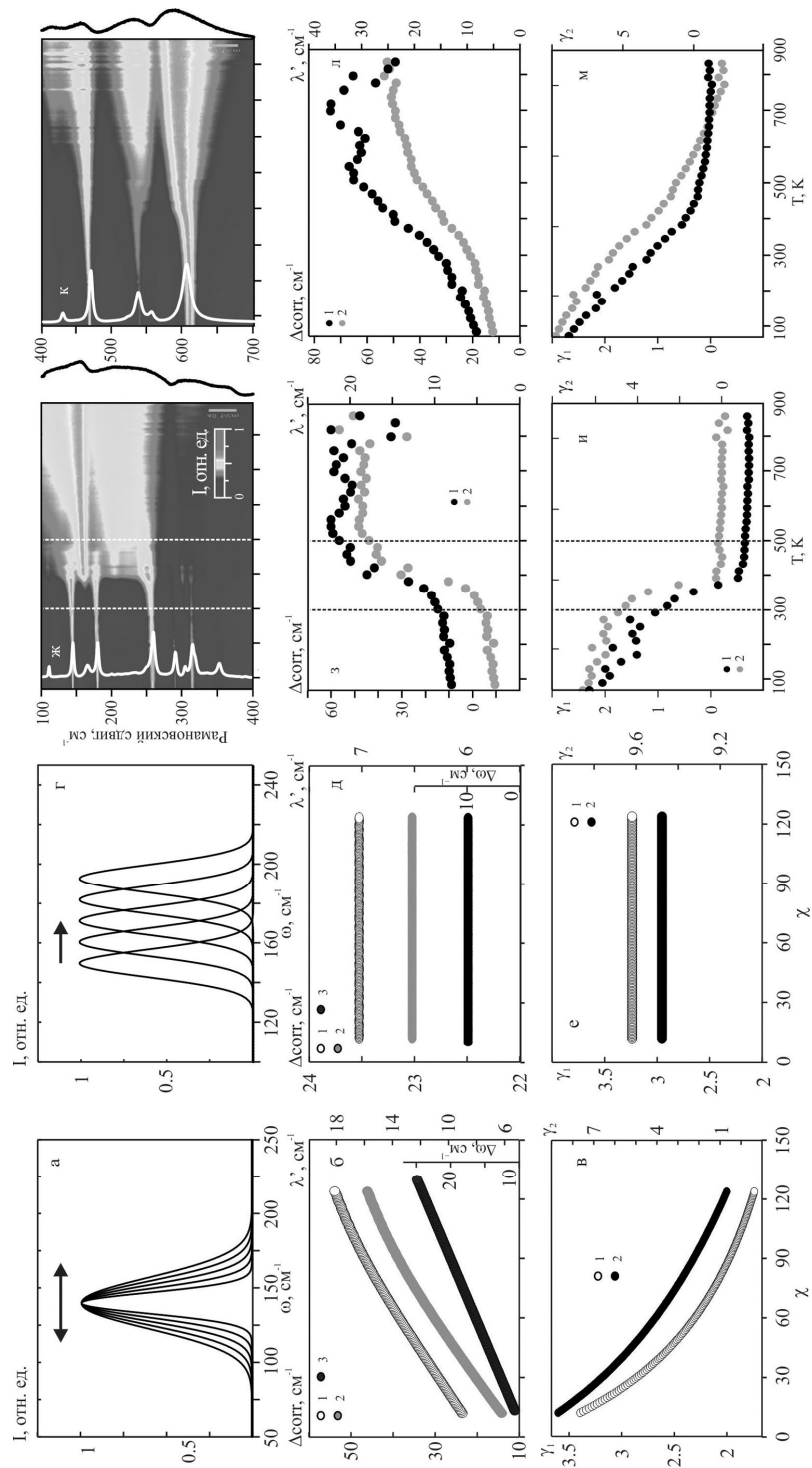


Рис. 2. Массивы модельных спектров, включающих одиночную линию гауссовой формы с фиксированной шириной $\Delta\nu$ и различным положением центра $\nu_{\text{ц}}$ (а-в) и с фиксированным $\nu_{\text{ц}}$ линии и различной $\Delta\nu$ (г-е). Вариации по спектрам значений статистических параметров – $\Delta\text{сог}$ (1), λ' (2) и ширины линии $\Delta\omega$ (3) (б, д); асимметрии (1) и эксцесса (2) (в, е); число спектров $\chi = 150$. 2D-карты температурной динамики изменения спектров РР титанита (ж, к) и температурные зависимости статистических параметров $\Delta\text{сог}$ и λ' (з, л), асимметрии (1) и эксцесса (2) (и, м); белым и черным выделены спектры при 80 и 870 К; б, д, з, л – λ' приведено для значения $\omega = 10 \text{ см}^{-1}$.

ной фракции) «форма» фазового перехода существенно усложнена: он характеризуется многостадийностью, более протяженным температурным интервалом, начиная с $T \sim 400 \text{ К}$, возможно из-за термоиндуцированного образования (преобразования) самостоятельных фаз.

Для более детального анализа температурной динамики спектров КР в титани-те массив соответствующих данных был обработан с использованием описанных алгоритмов. Исходные спектральные данные были разбиты на два диапазона: $100\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2ж), включающий решеточные моды колебаний, и $400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2к), включающий моды внутренних колебаний SiO_4 тетраэдра и растяжения Ti-O в TiO_6 октаэдрах. На рисунках 2з, л, и, м представлены температурные зависимости статистических параметров $\Delta\text{сог}$ и λ' , рассчитанных для двух указанных диапазонов спектра, а также коэффициентов асимметрии и эксцесса.

В интервале $360\text{--}400 \text{ К}$ для диапазона $100\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ фиксируется резкое увеличение параметров $\Delta\text{сог}$ и λ' , иными словами, средневзвешенной ширины мод колебаний решетки (см. рис. 2з), а также резко меняются коэффициенты асимметрии и эксцесса (см. рис. 2и). Выше 400 К эти коэффициенты практически не изменяются; напротив, параметры $\Delta\text{сог}$ и λ' изменяются и в области температур $\sim 700 \text{ К}$. Последнее может отражать как изменение свойств образца, так и быть экспериментальным артефактом – следствием значимого уменьшения отношения сигнал/шум в этой области. На температурных зависимостях статистических параметров, рассчитанных для диапазона $400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$, связанного с внутренними колебаниями структурных фрагментов SiO_4 и TiO_6 , критические зоны не фиксируются: для них характерно монотонное изменение с ростом T (см. рис. 2л, м).

Представляется, что использование статистических параметров (автокорреляционной функции, коэффициентов асимметрии и эксцесса), рассчитанных для массивов сложных суперпозиционных спектров КР, полученных при разных температурах наблюдения, позволяет уточнить критические значения температуры, связанные с твердофазными преобразованиями минералов. Различные статистические алгоритмы имеют свои ограничения, вследствие чего для надежной идентификации критических температурных зон перспективно использовать их комбинации.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при финансовой поддержке РФФ (проект № 16-17-10283).

Литература

- Press J. W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P.* Numerical recipes in C. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- Robben L.* On the autocorrelation method of external parameter depending data-sets // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. 2017. Vol. 232(4). P. 267–277.

Salje E. K. H., Carpenter M.A., Malcherek T., Boffa Ballaran T. Autocorrelation analysis of infrared spectra from minerals // *European Journal of Mineralogy*. 2000. Vol. 12(3). P. 503–519.

Zhang M., Salje E. K. H., Redfern S. T., Bismayer U., Groat L. Intermediate structures in radiation damaged titanite (CaTiSiO₅): a Raman spectroscopic study // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2013. Vol. 25(11). P. 115402.

О. П. Шиловский^{1, 2}, Д. В. Киселева³

¹ – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

² – Музей естественной истории Татарстана, г. Казань
nau@hotmail.ru

³ – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Микроскопическое исследование ископаемых зубных тканей пермских парейазавра и суминии (Котельничское местонахождение, Кировская область)

С палеонтологической точки зрения Котельничское местонахождение рассматривается как субориктокомплекс соколковского ориктокомплекса [Ивахненко, 2001]. Для него характерно присутствие полных скелетов парейазавров (40 % в суммарном соотношении ориктоценоза) и анмодонтов суминий (25 %), а также полное отсутствие остатков рыб и рыбообразных групп тетрапод. Уникальная сохранность скелетов и внутренней структуры костных тканей (включая ископаемые клеточные структуры) обусловлена особенностями захоронения на местонахождении [Киселева и др., 2017; Шиловский, Киселева, 2018].

Два наиболее массовых и часто встречаемых представителей ископаемой фауны Котельничского местонахождения – парейазавр *Deltavjatia vjatensis* из отряда проколофонорморфы (*Procolophonomorpha*) и анмодонт *Suminia getmanovi* из отряда терапсиды (*Therapsida*). Немаловажным является трофическая принадлежность этих видов к растительноядным формам, где крупные амфибиогические парейазавры составляют основу прибрежной ассоциации комплекса, а мелкие растительноядные суминии приурочены к низменной и заболоченной береговой полосе, где произрастала специфическая жесткая растительность [Ивахненко, 2001].

Ископаемые зубные ткани (в частности, наиболее минерализованная эмаль) характеризуются наибольшей степенью устойчивости к диагенетическим изменениям. Дентин современных зубных тканей животных и человека представляет собой обызвестленное межклеточное вещество, пронизанное дентинными трубками. Межклеточное вещество дентина представлено коллагеновыми волокнами и основным веществом (содержащим преимущественно протеогликаны), которые связаны с кристаллами гидроксиапатита. Последние имеют вид уплощенных шестигранных призм или пластин. Кристаллы откладываются в виде зерен и глыб, которые сливаются в шаровидные образования – глобулы или калькосфериты. Дентинные трубки – тонкие, сужающиеся к наружной части каналы, радиально пронизывающие дентин от пульпы до его периферии и обуславливающие его исчерченность. В дентинных трубках располагаются отростки одонтобластов, нервные волокна, окруженные тканевой