

# КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ПОРОШКОВАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ В ИЗУЧЕНИИ МИНЕРАЛЬНОГО РАЗНООБРАЗИЯ

*Т. Н. Мороз, Н. А. Пальчик*

*Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, moroz@igm.nsc.ru*

Исследование минералов и минералоидов методом рентгеновской порошковой дифрактометрии в сочетании с методами колебательной спектроскопии: инфракрасной (ИК) и комбинационного рассеяния света (КР) дает информацию как о дальнем порядке структурной организации вещества (дифрактометрия), так и о среднем и дальнем (КР-спектроскопия) и ближнем (ИК-спектроскопия). Колебательные спектры позволяют изучить локальную структуру вещества, чувствительны к изменениям кристаллической структуры, незаменимы как при исследовании фазовых переходов, так и при получении информации о структуре, в том числе био-, органических минералов. В ИК и КР-спектрах содержится информация о колебаниях атомных группировок, а так как в их основе лежат разные физические принципы, они дополняют друг друга по содержащейся в них спектральной информации, что, в свою очередь, дает дополнительные возможности для задач идентификации.

Метод уточнения пространственной группы (пр. гр.), «паспортной» характеристики минерала, на основе анализа правил отбора ИК и КР-спектров и сопоставления с экспериментальными данными позволяет устранить неоднозначность, возникающую при отнесении структуры к пр. группам с едиными законами дифракционного погасания [Архипенко, 1981; 1977; Мороз, 1998; 2009; Arkhipenko, Moroz, 1996].

Возбуждение КР-спектров лазерным излучением в видимой и ИК-области, последняя оказалась очень информативной при изучении био-минералов, зачастую сопровождается люминесценцией, характеризующей оптически активные центры в образцах. Рассмотрены некоторые примеры изучения минералов комплексом вышеупомянутых методов, которые позволяют получить более полную характеристику минерала.

## **Фактор групповой анализ и дифракционно-неразличимые пр. гр.**

Анализ нормальных колебаний в ИК и КР-спектрах минералов с пр. гр., относящимися к 11 centrosymmetric точечным группам, и пр. гр. точечной группы  $O$  кубической сингонии основывается на правиле альтернативного запрета: активные в ИК-колебания не активны в КР, и наоборот. Для других точечных групп возможна одновременная активность всех либо части колебаний как в ИК, так и в КР-спектрах. Рассмотрим для примера активные в ИК- и КР-спектрах колебания для орторомбической системы (табл.).

В этой сингонии 15 групп определяются однозначно, другие характеризуются определенным числом дифракционных групп с количеством пр. гр. от 1 до 5 с едиными законами дифракционного погасания (2 колонка табл.) [Мороз, Пальчик, 2009]. Точечная симметрия этих дифракционных групп (3 колонка табл.) позволяет различить их по ИК и КР-спектрам. Так, двенадцать дифракционных групп орторомбической сингонии отвечают двум группам точечной симметрии  $D_{2h}$  и  $C_{2v}$  с едиными законами дифракционного погасания. Для  $D_{2h}$  выполняется правило альтернативного запрета: активные в ИК-области колебания, неактивны в КР и, наоборот, активные в КР колебания неактивны в ИК (отмечены знаком «-» в 4 колонке табл.). Для  $C_{2v}$  – часть колебаний неактивна в ИК, активна в КР, а часть активна в обоих спектрах (данной ситуации отвечает символ «±»). Сравнение наблюдаемых в ИК и КР-спектрах частот, их совпадение или несовпадение позволит определить, выполняется правило альтернативного запрета или наблюдается частичная активность колебаний в обоих типах спектров.

*Таблица*

### Активность колебаний в ИК и КР спектрах орторомбической системы

Кристаллическая система	Лауэ класс	Точечные группы (симметрия по Шенфлису) с едиными законами дифракционного погасания	Активность в ИК и КР*	Симметрия активных неприводимых представлений ИК КР	
$D_{2h} = mmm$	15?1	$D_{2h}$	–	$B_{1u}B_{2u}B_{3u}$	$A_gB_{1g}B_{2g}B_{3g}$
		$C_{2v}$	±	$A_1B_1B_2$	$A_1A_2B_1B_2$
		$D_2$	(±)	$B_1B_2B_3$	$AB_1B_2B_3$
	12?2	$D_{2h} C_{2v}$	– ±		
	4?3	$D_{2h}D_2C_{2v}$	– (±) ±		
	2?4	$D_{2h}C_{2v}C_{2v} D_2$ $D_{2h} C_{2v} D_2D_2$	– ± ± (±) – ± (±) (±)		

*Примечание.* \* + – колебания одной симметрии активны в ИК и КР-спектрах; – – колебания, активные в ИК, неактивны в КР-спектрах; ± – часть колебаний одной симметрии активна в ИК и КР-спектрах, часть – только в одном из спектров; (±) – разная поляризация активных в ИК-спектрах колебаний.

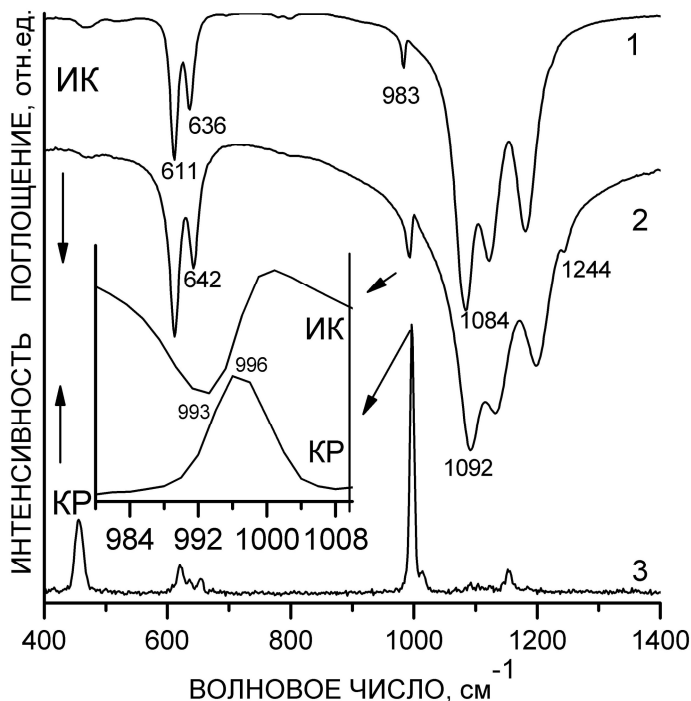


Рис. ИК-спектр барита (1), ИК и КР-спектры целестина (2, 3).

В качестве примера рассмотрим целестин,  $SrSO_4$ , пр. гр.  $Pnma = D_{2h}^{16}$ , (№ 62)  $z = 4$ . Эта группа имеет единые дифракционные погасания с группой  $C_{2v}^9 = Pna2_1$  (№ 33) [Бокий, 1964; Мороз, 1998]. Для  $D_{2h}$  выполняется правило альтернативного запрета, для  $C_{2v}$  – часть колебаний симметрии  $A_1B_1B_2$  активна как в ИК, так и в КР-спектрах, колебания симметрии  $A_2$  – активны только в КР-спектрах (табл.). В ИК и КР-спектрах этого минерала нет совпадающих частот (рис.). С точки зрения теории колебаний целестин – это минерал, в элементарной ячейке которого сульфат ионы находятся в кристаллическом поле низкой симметрии, что характеризуется большим расщеплением вырожденных колебаний. Для этого

минерала характерно четкое различие между «внутренними» колебаниями  $SO_4^{2-}$  групп и «решеточными» колебаниями. Фактор групповой анализ предусматривает при  $k = 0$  следующие колебания: в ИК-спектрах активны колебания с симметрией  $10B_{1u}$ ,  $6B_{2u}$  и  $10B_{3u}$ , в КР-спектрах –  $11A_g$ ,  $7B_{1g}$ ,  $10B_{2g}$ ,  $7B_{3g}$ . Для свободного тетраэдрического аниона  $SO_4$  в ИК спектре активны только колебания  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , тогда как в КР-спектре активны все четыре колебания. Для них справедливы следующие соотношения  $\nu_3 > \nu_1$ ,  $\nu_4 > \nu_2$ . Эти же соотношения сохраняются для анионов в структуре целестина. Вариации внутренних мод в спектрах сульфатов обусловлены влиянием на сульфатные группы различных катионов. Так идентификация барита,  $BaSO_4$ , может быть проведена по ИК-спектрам, где полосы колебаний смещены относительно  $SrSO_4$  (рис., кривые 1, 2). Структура барита, пр.гр.

$Pnma = D_{2h}^{16}$ ,  $z = 4$ , как и целестина, состоит из крупных Me-полиэдров (Me-Sr, Ba), соединенных между собой и S-полиэдрами по ребрам в плотные слои, объединенных по общим ребрам Me-полиэдров с резко выраженной анизотропией связей. Рассмотрены сульфаты Sr, Ba из железорудных месторождений Сибирской платформы [Polosov, 1999], а также бариты из Дерюгинской впадины Охотского моря.

Всестороннее изучение методами рентгеновской порошковой дифрактометрии, ИК, КР-спектроскопии, индуцированной лазерным излучением люминесценции некоторых окислов, карбонатов, силикатов, фосфатов, сульфатов разного генезиса позволило определить их кристаллохимические особенности, что представляет значительный технологический интерес и важно в понимании условий их формирования.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-05-00468.*

### Литература

*Архипенко Д. К.* О возможности уточнения пространственных групп, характеризующихся едиными законами дифракционного погасания с помощью методов колебательной спектроскопии / В сб. Молекулярная спектроскопия и рентгенография минералов. Новосибирск: Наука, 1981. С. 8–40.

*Архипенко Д. К., Бокий Г. Б.* О возможности уточнения пространственной группы симметрии методом колебательной спектроскопии // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 6. С. 1176–1181.

*Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А.* Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964.

*Мороз Т. Н.* Пространственные группы симметрии и правила отбора колебательных спектров. Препринт № 71-98. Новосибирск, 1998. 22 с.

*Мороз Т. Н., Пальчик Н. А.* Однозначность в определении пространственной группы симметрии методами колебательной спектроскопии // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 780–783.

*Arkhipenko D. K., Moroz T. N.* On possible refinement of a space group of a mineral by analyzing the selection rules for vibrational spectra // Crystallography Reports. 1996. V. 41. No. 6. P. 925–928.

*Polosov A. G., Moroz T. N., Palchik N. A., Miroshnichenko L. V., Belozeroва, O. Yu., Romanenko I. M., Benedyuk P. F.* Commercial celestine ores in iron-ore deposits of the Siberian platform // In: Ninth Annual V. M. Goldschmidt Conference, August 22–27, 1999, Cambridge, USA. Abstract Vol. <http://www.lpi.usra.edu/meetings/gold99/pdf/7459.pdf>