

## МИНЕРАЛИ ОД МАКЕДОНИЈА: II. ВИБРАЦИОНИ СПЕКТРИ НА НЕКОИ СУЛФАТНИ МИНЕРАЛИ

Виктор Стефов<sup>1</sup>, Сандра Димитровска<sup>1</sup>, Глигор Јовановски<sup>1</sup> и Бојан Шоптрајанов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт за хемија, ПМФ, Универзитет "Св. Кирил и Методиј"  
П. фах 162, 91001 Скопје, Македонија. E-mail: viktorst@iunona.pmf.ukim.edu.mk  
<sup>2</sup> Македонска академија на науките и уметностите, Скопје

**Апстракт.** Како дел од испитувањата на минерали од Македонија, проучувани се вибрационите спектри на гипс и барит од повеќе локации. Спектрите на минералите се споредувани со оние на нивните синтетички аналози. Локалната симетрија на сулфатните јони во структурата на гипсот е  $C_2$ , а онаа во структурата на баритот е  $C_s$ . Молекулите вода во елементарната ќелија на гипсот лежат на општи позиции. Поради ниската локална симетрија на сулфатните јони кај гипсот и баритот, сите внатрешни модови стануваат инфрацрвено активни. Меѓутоа, спротивно на очекувањата, во инфрацрвените спектри на обата минерала не се гледа лента што би била резултат на  $\nu_2$  модот (таа се очекува на околу  $450\text{ cm}^{-1}$ ). Тоа би можело да се припише на повисоката ефективна симетрија на силовото поле за овој вид движења. За одбележување е дека спектрите на минералите се разликуваат од оние добиени по синтетички пат, и тоа пред сè по обликот на лентите од валентните  $\nu_3$  модови. Минералот од Дебар, карактеризиран како анхидрит се покажа дека всушност е гипс.

**Клучни зборови:** Македонија, минерали, гипс, барит, спектри

### 1. Вовед

Инфрацрвените и раманските спектри на гипсот и баритот, веќе биле предмет на опсежни анализи од повеќе автори [1-7]. Исто така, биле испитувани и инфрацрвените спектри на парцијално деутерираните аналози на гипсот [8].

Работејќи на испитувањата на структурните карактеристики на металните минерали од Македонија, во рамките на овој труд, проучувани се вибрационите спектри на гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и барит ( $\text{BaSO}_4$ ) од повеќе локации, и тоа на гипс од Дебар, Делчево и Пробиштип и на барит од Злетово и Добрево. Спектрите на минералите се споредувани со оние на нивните синтетички аналози. На таков начин е овозможено и поточно карактеризирање на испитуваните сулфатни минерали.

Познато е дека гипсот [9] кристализира моноклинично (просторна група  $C2/c$ ), додека баритот е ромбичен (просторна група  $R\bar{3}m$ ) [10]. Локалната симетрија на сулфатните јони во структурата на гипсот е  $C_2$ , а онаа во структурата на баритот е  $C_s$ . Молекулите вода во елементарната ќелија на гипсот лежат на општи позиции.

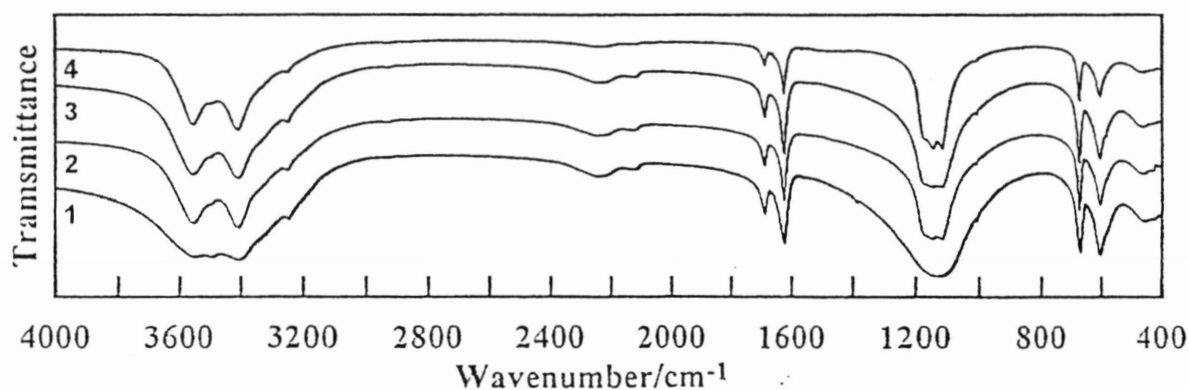
## 2. Експериментален дел

Инфрацрвените спектри се снимени на инфрацрвениот интерферометар Perkin Elmer System 2000 FT-IR во интервалот од 4000 до 400  $\text{cm}^{-1}$ . Притоа, акумулирани се по 32 Фурие трансформни инфрацрвени спектри, при резолуција од 4  $\text{cm}^{-1}$ . Соединенијата се снимени во таблети од KBr.

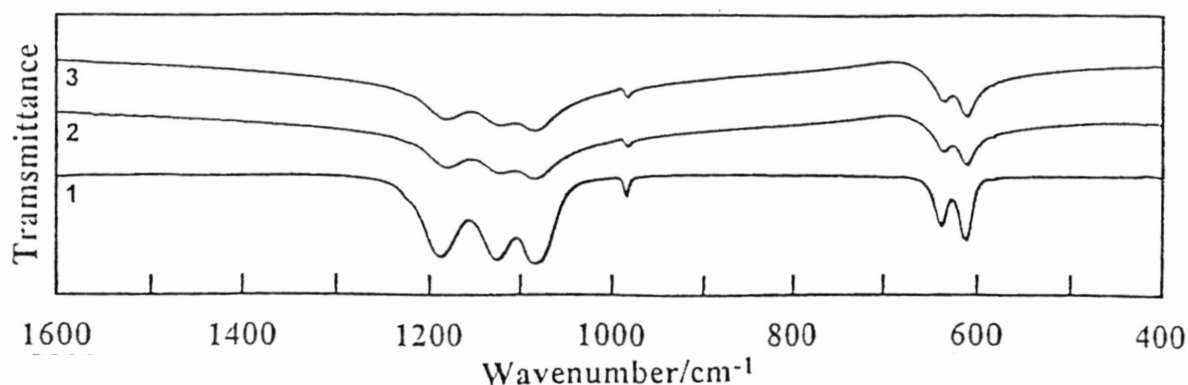
Синтетичките минерали се земени како трговски супстанции со р.а. чистота.

## 3. Резултати и дискусија

Инфрацрвените спектри на синтетички добиените  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaSO}_4$  и на нивните минерални аналози од различни подрачја на Македонија (снимени на собна температура) се прикажани на слика 1 и 2. Како што се гледа, спектрите се меѓусебно многу слични. За одбележување е дека спектрите на минералите (снимени под исти услови) се разликуваат од оние добиени по синтетички пат, и тоа пред сè по обликот на лентите од валентните  $\nu_3$  модови на сулфатните јони.



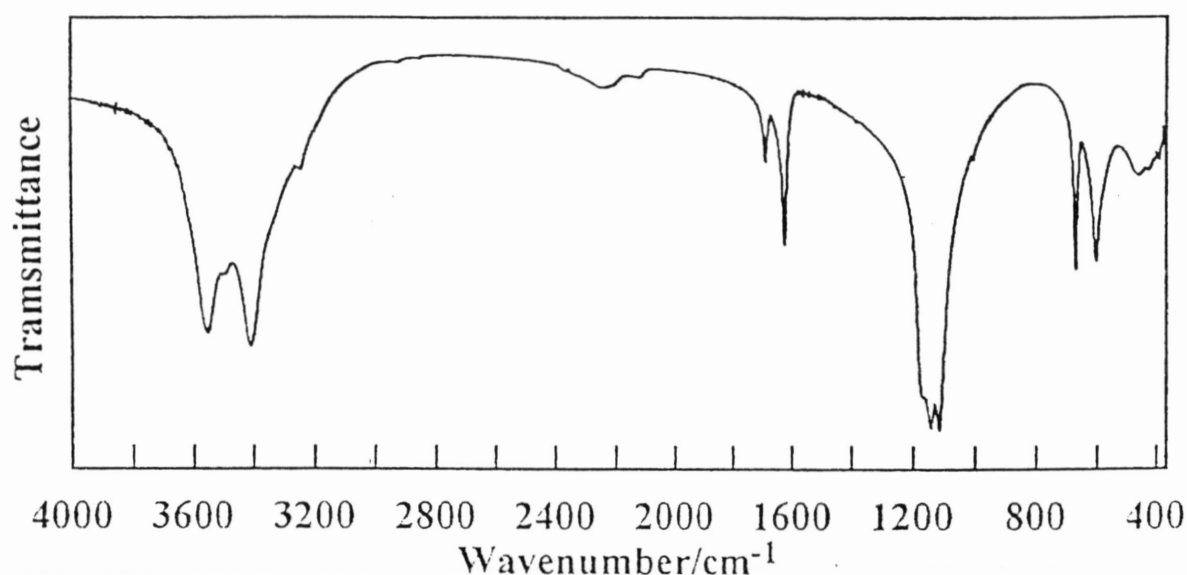
Сл. 1. Фурие трансформни инфрацрвени спектри на синтетички гипс (крива 1) и минерал гипс од разни локации на Македонија: крива 2 - од Дебар; крива 3 - од Делчево; крива 4 - од Пробиштип.



Сл. 2. Фурие трансформни инфрацрвени спектри на синтетички барит (крива 1) и минерал барит од разни локации на Македонија: крива 2 - од Злетово; крива 3 - од Добрево

Исто така, за истакнување е дека лентите во спектарот на синтетичкиот барит се на нешто повисоки фреквенции во однос на оние на природните минерали.

Инаку, испитуван е и спектарот на минерал (добиеан од Дебар) кој бил карактеризиран како анхидрит ( $\text{CaSO}_4$ ). Неговиот инфрацрвен спектар (сл. 3), меѓутоа покажа дека всушност се работи за гипс, а не за анхидрит. Интересно е, притоа, да се истакне дека морфолошките особини (обликот, бојата и прозрачноста) на овој минерал и на оние на гипсот од различни локации на Македонија се сосема различни.



Сл. 3. Фурие трансформен инфрацрвен спектар на минерал од Дебар карактеризиран како анхидрит за кој се покажа дека е всушност гипс.

Во инфрацрвените спектри на  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , за разлика од спектрите на  $\text{BaSO}_4$ , покрај лентите од модовите на сулфатниот јон, секако се појавуваат и ленти кои се резултат на вибрации на молекулите вода. Притоа, лентите на  $3552$ ,  $3490$  и  $3404 \text{ cm}^{-1}$  се должат на валентните вибрации на молекулите вода, оние на  $1685$  и  $1621$  на НОН деформационите модови, додека широката лента на околу  $460 \text{ cm}^{-1}$  е асигнирана како резултат на еден од либрационите модови [3, 4, 6-8].

Поради ниската локална симетрија на сулфатните јони кај гипсот и баритот, сите внатрешни модови стануваат инфрацрвено активни. Притоа, лентите на  $1169$ ,  $1142$  и  $1114 \text{ cm}^{-1}$  во спектрите на гипсот и на  $1178$ ,  $1121$  и  $1082 \text{ cm}^{-1}$  кај спектрите на баритот се појавуваат како резултат на  $\nu_3$  модовите, додека оние на  $1004$  (во спектарот на гипс) и  $982 \text{ cm}^{-1}$  (во спектарот на барит) се должат на  $\nu_1$  вибрациите. Лентите, пак, кои потекнуваат од  $\nu_4$  модовите во спектрите на гипсот се појавуваат на  $669$  и  $603 \text{ cm}^{-1}$ , а во спектарот на баритот на  $634$  и  $603 \text{ cm}^{-1}$ . Меѓутоа, спротивно на очекувањата, во инфрацрвените спектри на обата минерала не се гледа лента што би била резултат на  $\nu_2$  модот (таа се очекува на околу  $450 \text{ cm}^{-1}$ ). Тоа би можело да се припише на повисоката ефективна симетрија на силовото поле за овој вид движења.

околу  $450\text{ cm}^{-1}$ ). Тоа би можело да се припише на повисоката ефективна симетрија на силовото поле за овој вид движења.

#### 4. Заклучок

Како дел од испитувањата на минерали од Македонија, беа снимани и анализирани инфрацрвените спектри на гипс и барит од разни локации на Македонија. Спектрите се споредувани со оние на синтетичките аналози. Интересно е да се истакне дека снимениот спектар на минералот (добиеен од Дебар) карактеризиран како анхидрит покажа дека, всушност, станува збор за гипс.

#### Литература

- [1] K. Omori, P.F. Kerr, *Geolog. Soc. Amer. Bull.*, **74**, 709 (1963).
- [2] B.J. Berenblut, P. Dawson and G.R. Wilkinson, *Spectrochim. Acta*, **27A**, 1849 (1971).
- [3] H. Takahashi, I. Maehara and N. Kaneko, *Spectrochim. Acta*, **39A**, 449 (1983).
- [4] V. Petrushevski and B. Soptrajanov, *J. Mol. Struct.*, **115**, 343 (1984).
- [5] W.G. Peterson, *Sec. Sci. Rev.*, **68**, 253 (1986).
- [6] В. Петрушевски, *Докторска дисертација*, Природно-математички факултет, Скопје, 1989.
- [7] J. Cvetkovic, V.M. Petrushevski, B. Soptrajanov, *J. Mol. Struct.*, **408/409**, 463 (1997).
- [8] V. Seidl and O. Knop, *Can. J. Chem.*, **47**, 1361 (1969).
- [9] B.F. Pedersen, D. Semmingsen, *Acta Crystallogr.*, **B38**, 1074 (1982).
- [10] W.L. Bragg, G.F. Claringbull, *Crystal Structures of Minerals*, Bell, London, 1965, p. 143.

**Abstract:** Continuing the investigation of minerals from Macedonia, the vibrational spectra of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) from Debar, Delcevo and Probistip, and of barite ( $\text{BaSO}_4$ ) from Zletovo and Dobrevo were recorded and compared to those of their synthetic analogues. As for the structure of these two minerals, it is known that gypsum crystallizes in the monoclinic system (space group  $C2/c$ ), whereas barite is orthorhombic (space group  $Pnma$ ). The local symmetries of the sulfate ions is  $C_2$  in the structure of the former mineral and  $C_s$  in that of the latter. The water molecules in the unit cell of the gypsum occupy general positions. Because of the low local symmetry of the sulfate ions in gypsum and barite in solid state, all internal modes should be infrared active. Contrary to the predictions, however, no band originating from the  $\nu_2$  mode (expected at around  $450\text{ cm}^{-1}$ ) appears in the infrared spectra of both investigated minerals. This is probably due to the high effective symmetry of the force field for this mode. It should be emphasized that the spectra of the minerals differ from those of their synthetic analogues, especially in the shape of the bands due to the  $\nu_3$  stretching sulfate modes. A mineral observed as anhydrite was shown to be gypsum, instead.