

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
Институт геохимии, минералогии и рудообразования**

На правах рукописи

ТАРАН Михаил Николаевич

УДК 549.08:53

**ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В МИНЕРАЛАХ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ.**

Специальность - 04.00.20. - минералогия, кристаллография

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

К и е в - 1994 г.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00777094 (Y)

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
Институт геохимии, минералогии и рудообразования

На правах рукописи

ТАРАН Михаил Николаевич

УДК 549.08.53

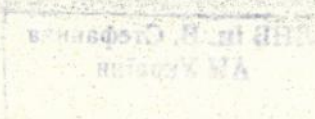
**ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В МИНЕРАЛАХ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ.**

Специальность - 04 00 20 - минералогия, кристаллография

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Киев - 1964 г.



71В 57.030
Диссертацией является рукопись

Работа выполнена в отделе спектральных методов исследования минерального вещества Института геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук, профессор

Б.С.Горобец

доктор геолого-минералогических наук В.А.Полкванов

доктор физико-математических наук, профессор

А.О.Матковский

Ведущая организация: геологический факультет Казанского государственного университета, (Казань, Россия)

Защита диссертации состоится 22 ноября 1994 г., в 14 час. на заседании специализированного совета Д.016.17.01 при Институте геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины (252142, г.Киев-142, просп. Палладина, 34)

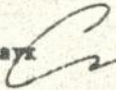
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМР НАН Украины

Автореферат разослан 18 октября 1994 г.

Ученый секретарь

специализированного совета

доктор геолого-минералогических наук


В.П.Семененко

ЛНБ ім. В. Стефаніва
АН України

ИНТЕРЕС. Диссертация посвящена экспериментальному исследованию оптических спектров ионов переходных металлов (Zd^N ионов) в минералах при различных температурах (от ~ 77 до ~ 800 К) и давлениях (до ~ 8 ППа).

Актуальность темы исследования. Оптическая спектроскопия минерального вещества в настоящее время эффективно используется для решения широкого круга как фундаментальных, так и прикладных задач. Достижения в этой области связаны с именами таких исследователей как А.С.Мурфини, А.П.Платонов, А.И.Бахтин, Р.Бернс, К.Лангер, Дж.Россмун и др.

Особый интерес у исследователей вызывают минералы (прежде всего окислы и силикаты), содержащие ионы переходных металлов или Zd^N -ионы, поскольку особенности электронного строения таких ионов обуславливают ряд важнейших физических свойств природных кристаллов. В частности, окраска подавляющего большинства породообразующих силикатов, а следовательно, и вмещающих их горных пород связана именно с Zd^N -ионами. Этими ионами обусловлены также основные спектральные особенности поверхности Луны, Марса, Меркурия, малых планет и астероидов. С Zd^N -ионами связаны также магнитные, электрофизические и др. свойства минералов и горных пород. Специфика d -оболочки ионов переходных металлов обуславливает особенности поведения этих ионов в условиях магматического и метаморфического минералообразования, а также их некоторые геохимические свойства, в частности, способность к выщелачиванию и окислению в процессах гипергенеза.

Важно подчеркнуть, что Zd^N -ионы, находящиеся в кристаллических решетках минералов, являются своеобразными "зондами", отражающими в своих оптико-спектроскопических параметрах тон-

кие особенности состава и структуры минерального вещества, в том числе геометрию структурных позиций (координационных полиэдров), состояние химической связи, характер межионного взаимодействия и т.д. В этой связи представляется очевидным, что оптические спектры ионов переходных металлов могут нести уникальную информацию об особенностях поведения кристаллических структур в процессах природного минералообразования.

В методическом аспекте получение такой информации связано с исследованием оптических спектров $3d^N$ -ионов в минералах при высоких температурах и давлениях, в том числе при P-T-параметрах, характерных для условий земных глубин, где, как известно, с повышением температуры и давления происходят изменения в кристаллической структуре, характере химической связи, схемах электронных уровней ионов-хромофоров и других характеристиках минералов и, как следствие, изменения физических свойств минералов и горных пород. Из геофизических данных, известно, что при переходе от земной поверхности к границе кора-верхняя мантия давление увеличивается на ~ 4 порядка и еще на ~ 2 порядка при переходе к границе мантия-ядро. Температура при этом увеличивается примерно на полтора порядка. Соизмеримые с указанными давления в лабораторных условиях могут быть в настоящее время получены только в очень ограниченных объемах, и оптическая спектроскопия является одним из немногих методов, позволяющих проводить исследования вещества при таких условиях.

Весьма привлекательным для решения вопросов термодинамики минералов является исследование P- и T-зависимостей такой важной энергетической характеристики $3d^N$ -ионов в кристаллической структуре, как энергия стабилизации кристаллическим

полем (ЭСКИ). Определяющая роль ЭСКИ в распределении таких ионов по неэквивалентным структурным позициям или между сосуществующими кристаллическими фазами в процессе метаморфического или магматического минералообразования, между расплавом и минеральными фазами и в других процессах экспериментально и теоретически обоснована целым рядом исследований. Данные же о температурном и барическом поведении*) полос поглощения в спектрах минералов, содержащих ионы переходных металлов, а следовательно, и ЭСКИ, как функции температуры и давления, представляются полезными для решения термодинамических задач.

Наконец, результаты таких исследований могут быть использованы при дистанционных исследованиях поверхностей планет и астероидов, температура которых может варьировать в широких пределах.

Совершенно очевидно, что эффективное использование оптической спектроскопии для решения указанных выше задач возможно лишь при наличии надежной интерпретации полос и линий поглощения в оптических спектрах. Несмотря, однако, на значительный прогресс в этой области, в приписывании полос и линий поглощения в спектрах природных кристаллов все еще имеется немало спорных и противоречивых моментов. Есть основания полагать, что изучение оптических спектров минералов при различных T и P может дать ценную информацию

*) В дальнейшем для удобства изложения мы будем использовать выражения "P- и T-зависимости" и т.п. наравне с "температурное и барическое поведение" и т.п., отдавая себе отчет в том, что последние являются по существу жаргонными.

для их интерпретации.

Целью работы являлось исследование оптических спектров минералов, содержащих $3d^N$ -ионы, при различных температурах и давлениях и получение на основе этого информации, необходимой для интерпретации спектров, данных о P- и T-зависимостях электронных уровней и энергетического состояния, а также поведении кристаллического окружения, химической связи и других характеристик $3d^N$ -ионов в минералах.

Основными задачами работы явилось:

1) Исследование зависимости энергии, интенсивности и других характеристик полос поглощения от температуры и давления, установление взаимосвязи P, T-зависимостей полос с кристаллохимическими факторами и электронным строением центров окраски и выработки на этой основе дополнительных критериев интерпретации полос поглощения различной природы.

2) Исследование поведения координационных полиэдров $3d^N$ -ионов (их размеров, симметрии, степени искаженности), состояния ионности-ковалентности химической связи $3d^N$ -ион-лиганды и других кристаллохимических характеристик в зависимости от температуры и давления.

3) Изучение энергетического состояния ионов переходных металлов в структуре минералов как функции температуры и давления и оценка возможного влияния последних на характер внутри- и междукристаллического распределения $3d^N$ -ионов.

Фактический материал и методы исследования. Образцами для исследования послужила коллекция природных минералов и их некоторых искусственных аналогов, охватывающая в основном хром-, железо- и титаноосодержащие разновидности, поскольку с иона-

мя именно этих трех переходных металлов связаны оптико-спектроскопические свойства большинства природных кислородсодержащих минералов, в том числе и породообразующих.

Все оптико-спектроскопические измерения были выполнены на оригинальном оборудовании, созданном при непосредственном участии автора. Спектры поглощения были исследованы в поляризованном свете в широком спектральном интервале, охватывающем видимую и ближнюю инфракрасную области спектра в диапазоне температур от 77 до 800 К и давлений до 8 ГПа. Для получения гидростатического сжатия был использован аппарат сверхвысокого давления с алмазными наковальнями. Состав большинства исследованных образцов был изучен на микроанализаторе. Для некоторых из них имеются также данные химического анализа. Всего было изучено более трех сотен образцов и измерено более 500 оптических спектров поглощения, в том числе около 200 - при различных температурах и давлениях. В ходе проведенных исследований для ряда минералов были выявлены новые экспериментальные данные, требующие пересмотра и уточнения имеющихся представлений о природе тех или иных особенностей в их оптических спектрах.

Новизна и научная значимость. Впервые проведено систематическое исследование поляризованных оптических спектров минералов, окрашенных ионами переходных металлов, в широком интервале температур и давлений. Установлены устойчивые характеристики температурного и барического поведения оптических полос поглощения, обусловленных различными центрами окраски на $3d^N$ -ионах, что дает возможность более обосновано идентифицировать полосы поглощения в спектрах минералов. Для ряда минералов установлен характер изменения координационных

полиэдров (размеров, степени искаженности и т.п.) Zd^N -ионов под воздействием температуры и давления, что может быть использовано для прогнозирования поведения кристаллических структур минералов в условиях земной коры и верхней мантии. Впервые исследована зависимость ЭСКП таких распространенных в минералах хромофоров как Fe^{2+} и Cr^{3+} от температуры и давления, что позволяет более обоснованно использовать концепцию ЭСКП при решении ряда термодинамических задач, в частности, при исследовании характера внутри- и междукристаллического распределения Zd^N -ионов для оценки РТ-условий кристаллизации в условиях магматического и метаморфического минералообразования.

Практическое значение:

1) результаты работы могут быть использованы для прогнозирования изменения кристаллохимических особенностей, физических и термодинамических свойств минералов, содержащих ионы переходных металлов, под воздействием высоких температур и давлений в условиях земных глубин, в том числе при интерпретации геофизических данных;

2) особенности поведения ЭСКП ионов Fe^{2+} и Cr^{3+} в породообразующих силикатах следует учитывать при разработке новых и уточнении существующих геотермометров и геобарометров, основанных на изучении внутри- и междукристаллического распределения ионов;

3) результаты исследования температурного поведения интенсивности и энергии полос поглощения различного типа в породообразующих силикатах, содержащих Zd^N -ионы, могут быть использованы при интерпретации дистанционных исследований поверхности некоторых планет, астероидов и других объектов

солнечной системы;

4) полученные данные являются важными для интерпретации оптических спектров минералов, что является основой эффективного использования оптической спектроскопии для решения различных фундаментальных и прикладных задач в области минералогии, материаловедения, физики твердого тела, планетологии и др. дисциплин.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на XI Съезде Международной Минералогической Ассоциации (ММА) (Новосибирск, 1978), VII Всесоюзном совещании по спектроскопии кристаллов (Ленинград, 1982), Всесоюзном совещании по рентгенографии минерального сырья (Казань, 1983), VIII Всесоюзном феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Свердловск, 1985), Всесоюзном совещании по теоретической минералогии (Сыктывкар, 1988), Всесоюзном совещании по методам исследования движения, физике и динамике малых тел Солнечной системы (Душанбе, 1988), VII Съезде Европейского союза геологических наук (Страсбург, 1993), XVI Съезде ММА (Пиза, 1994).

По теме диссертации опубликовано 42 научные работы, в том числе 2 монографии.

Все научные выводы диссертации были выработаны и сформулированы автором диссертационной работы.

Основные защищаемые положения:

1. T- и P-зависимости спектроскопических параметров полос поглощения, прежде всего их спектрального положения (энергии) и интенсивности, являются надежными критериями идентификации полос различной природы ($d-d$ -переходы, переходы с пе-

реносом заряда и полосы обменно-связанных пар) в оптических спектрах минералов, содержащих ионы переходных металлов.

2. Температура и давление по разному влияют на размеры и степень искаженности кислородных координационных полиэдров ионов переходных металлов в различных кристаллических матрицах, что необходимо учитывать при прогнозировании кристаллических параметров, структурного состояния и физических свойств минералов в условиях земных глубин. Различия в жесткости катионных полиэдров по отношению к T- и P-воздействию определяются, прежде всего, электронной конфигурацией центрального $3d^N$ -иона, величиной межатомных расстояний, степенью ионности-ковалентности химической связи, структурным мотивом и составом второй координационной сферы:

3. Температура оказывает основное влияние на степень делокализации d-электронов и, соответственно, на интенсивность полос поглощения интервалентного переноса заряда $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}-Ti^{4+}$. Давление увеличивает энергию полос переноса заряда M - M и не влияет на их интенсивность. Эти факты свидетельствуют о том, что основное влияние на процессы интервалентного переноса заряда и характеристики связанных с ними полос поглощения оказывает изменение равновесных межатомных расстояний O - O, главным образом, для общих лигандов смежных координационных полиэдров, составляющих кластеры $[Fe^{2+}Fe^{3+}O_{10}]^{15-}$ и $[Fe^{2+}Ti^{4+}O_{10}]^{14-}$, а также амплитуда тепловых колебаний ионов в последних.

4. Давление практически не влияет на степень ионности-ковалентности связей $3d^N$ -ион-кислород, тогда как повышение

температуры приводит к существенному увеличению степени ее ионности. Все это дает основание полагать, что в условиях земных глубин в кислородсодержащих минералах преобладает ионный тип химической связи.

5. При высоких P, T -параметрах среды кристаллизации энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) Zd^{IV} -ионов по разному изменяется как для различных кристаллических фаз, так и для неэквивалентных структурных позиций в одном и том же минерале. Это обстоятельство оказывает существенное влияние на реальное внутри- и междукристаллическое распределение Zd^{IV} -ионов в минералах, что следует учитывать при использовании этого явления в геологической термобарометрии.

6. В условиях верхней мантии ($T=1200^{\circ}C$ и $P=5,0-10,0$ ГПа) доминирующее влияние на геометрию октаэдрических позиций ионов Cr^{3+} в структурах минералов оказывает температура. Степень термического расширения координационных полиэдров является ведущим геометрическим критерием изоморфизма для ионов Cr^{3+} в минералах глубинных парагенезисов. Роль давления сводится к стабилизации высокохромистых кристаллических фаз.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и содержит 210 страниц текста, 17 таблиц, 73 рисунка. Список литературы включает 281 наименование.

Автор выражает благодарность доктору геол.-минерал. наук, профессору А.Н.Платонову за постоянное внимание, поддержку, ценные советы и обсуждение результатов исследования.

Автор искренне признателен С.С.Мащжу, В.М.Хоменко, В.В.Индутному, Ю.Н.Назарову, Г.В.Дуняевой, Э.В.Польшину.

Е.А.Ильченко, Н.С.Бадион, Л.П.Манзюк за помощь в выполнении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных данных, оформлении рукописи диссертации, а также другим сотрудникам ИГМР НАН Украины, оказавшим содействие в выполнении работы.

За постоянный интерес к исследованиям и полезные дискуссии автор благодарен доктору геол.-минерал.наук А.Н. Тарашану (ИГМР НАН Украины), а также проф. К.Лангеру (Технический университет Берлина).

С о д е р ж а н и е р а б о т ы

Глава I. ТИПЫ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ МИНЕРАЛОВ6 СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ).

В данной главе рассмотрены имеющиеся данные о природе и свойствах, включая температурное и барическое поведение, трех основных типов полос поглощения, связанных с электронными переходами в центрах окраски, образованных с участием $3d^N$ -ионов: полос $d-d$ -переходов, полос переноса заряда лиганд-металл и металл-металл и полос обменно-связанных пар $3d^N$ -ионов.

I.1. Полосы $d-d$ -переходов обусловлены электронными переходами внутри незаполненной d -оболочки ионов переходных металлов и находят свое объяснение в рамках теории кристаллического поля.

Сила кристаллического поля Dq $3d^N$ -иона описывается выражением

$$10Dq = 5\bar{q} \cdot \langle r^4 \rangle / R^5 \quad (1),$$

где \bar{R} - среднее расстояние металл-лиганд в соответствующем

координационном полиэдре, \bar{q} - эффективный заряд лигандов, а $\langle r^4 \rangle$ - среднее квантово-механическое значение радиуса в четвертой степени d-электрона. При изменении T кристалла, сопровождающемся изменениями R в хромофорном комплексе, будет меняться и величина Dq. Поскольку энергия спин-разрешенных полос $3d^N$ -иона зависит от Dq, то нагрев кристалла должен согласно (1) приводить к уменьшению энергии спин-разрешенных полос поглощения. Давление оказывает противоположное влияние на их энергию. Все это дает принципиальную возможность использовать оптическую спектроскопию для изучения влияния T- и P-факторов на кристаллическое окружение $3d^N$ -ионов в минералах.

Изменение заселенности колебательных уровней при изменениях T могут обуславливать изменения в интенсивности полос кристаллического поля как запрещенных по четности.

1.2. Полосы переноса заряда делятся на два типа: полосы переноса заряда (ППЗ) лиганд-металл (L \rightarrow M) и ППЗ металл-металл (M \rightarrow M). ППЗ первого типа проявляются обычно в спектрах минералов только в виде интенсивного коротковолнового края поглощения и в дальнейшем рассматриваться не будут.

ППЗ M \rightarrow M обычно присутствует в спектрах минералов, содержащих $3d^N$ -ионы переменной валентности, при вхождении этих ионов в соседние структурные позиции, имеющие общие ребра или грани.

Основное состояние донорно-акцепторной пары $3d^N$ -ионов, в которой имеет место интервалентный электронный переход с переносом заряда (ПЗ) можно представить как

$$\Psi_0 = (1 - \alpha)^{1/2} \Psi_0' + \alpha \Psi_1 \quad (2).$$

где Ψ'_0 - волновая функция нулевого порядка, Ψ'_x - волновая функция возбужденного состояния и α - фактор делокализации. В Fe^{2+} , Fe^{3+} -содержащих силикатах и окислах α обычно не превышает 0,1%, а процесс ПЗ может быть представлен в виде



ПЗ такого типа обычно обуславливает ПЗ в видимой части спектра ($\lambda \approx 700$ нм). Аналогичным образом широкие интенсивные полосы поглощения в диапазоне $20000-24000$ см^{-1} в спектрах ряда Fe , Ti -содержащих минералов отнесены к электронным переходам с ПЗ между ионами Fe^{2+} и Ti^{4+} .

1.3. Полосы поглощения, обусловленные электронными переходами в обменно-связанных парах $3d^N$ -ионов, преимущественно в парах разновалентных ионов железа, проявляются, как правило, в той же спектральной области, что и полосы обычных d-d-переходов. Причиной усиления полос поглощения d-d-переходов в парах является снятие запрета по спине за счет обменного взаимодействия.

Глава 2. ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ.

Для измерения оптических спектров поглощения минералов при различных температурах (от 77 до 797 К) и давлениях (до ~ 8 ГПа) нами была сконструирована серия оптических микроспектрофотометров, позволяющих измерять поляризованные оптические спектры поглощения в широком спектральном интервале (от 250 до 2350 нм) на малых ($\geq 0,01$ мм) образцах минералов.

Низкие температуры достигались с использованием высоковакуумной и криогенной техники. Гидростатическое сжатие осуществлялось с помощью аппарата сверхвысокого давления с алмазными наковальнями. Давление определялось по сдвигу R_1 -ли-

нии фотолуминесценции микрозерна рубина, помещаемого в камеру высокого давления вместе с исследуемым образцом.

Образцы для таких исследований изготовлялись в виде прозрачных полированных плоскопараллельных ориентированных пластинок. Состав образцов был изучен на микроанализаторе JSXA-733.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ХРОМ-, ЖЕЛЕЗО- И ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ.

В данной главе приведены экспериментальные результаты исследования барического и температурного поведения оптических спектров поглощения минералов, спектроскопические свойства которых обусловлены ионами Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Tl^{4+} . Материал главы разбит на две части. Первая объединяет данные по изучению Cr^{3+} -содержащих минералов, спектры поглощения которых представляют собой характерный пример проявления полос кристаллического поля, а вторая часть представлена данными по R-, T-зависимостям спектров Fe- и Fe, Tl-содержащих минералов, где полосы d-d-переходов, полосы переноса заряда M-M и обменно-связанных пар $3d^N$ -ионов нередко проявляются в спектрах одновременно.

3.1. Температурное поведение спектров ионов трехвалентного хрома. Для исследования были подобраны такие природные Cr-содержащие минералы, в структуре которых октаэдрические позиции, занимаемые ионами хрома, различны по симметрии - от наиболее высокой C_{3d} в шпинели и C_{3l} в гранатах (пиропе, андраците, гроссуляре и уваровите) до C_3 в рубине, D_3 в изумруде, C_2 в диопсиде, C_l в Cr-хлорите и C_1 в дистене, везувиане и топазе.

Переходы ${}^4A_{2g} ({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4F)$ и $\rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4F)$ в ионах Cr^{3+} обуславливают появление в оптических спектрах изученных минералов двух интенсивных широких U- и Y-полос поглощения, соответственно, поляризованных в случае образцов некубической симметрии. При повышении T во всех исследованных образцах наблюдается изменение формы и линейной интенсивности указанных полос поглощения и смещение их максимумов в длинноволновую сторону. Для ряда минералов установлено существенное возрастание интегральной интенсивности полос.

3.2. Барическое поведение полос кристаллического поля ионов Cr^{3+} в минералах. В силу экспериментальных ограничений только некоторые из имеющихся в нашем распоряжении Cr^{3+} -содержащих минералов (пироп, уваровит, шпинель, рубин и дистен) были исследованы методом оптической спектроскопии при высоких давлениях.

С увеличением P в спектрах поглощения исследованных образцов наблюдается коротковолновое смещение как U-, так и Y-полосы поглощения. U-полоса при этом практически не меняется по интенсивности, тогда как Y-полоса иногда слегка усиливается, что, возможно, связано с ее "надвиганием" на край коротковолнового поглощения. В шпинели, пиропе и рубине Y-полоса смещается за пределы исследуемого спектрального диапазона.

3.3 Температурное и барическое поведение полос поглощения в оптических спектрах Fe- и Fe,Ti-содержащих минералов. В данной работе исследованы некоторые наиболее распространенные (породообразующие железомagneзвальные силикаты - гранаты (андраитового, алмандин-пиропового или алмандин-спессартитового составов), клино- и ортопироксены, оливины, слюды, жор-

диерит. Изучен также ряд других минералов, оптические спектры которых представляют собой типичные примеры проявления различных типов центров окраски, образованных на ионах Fe и Ti.

Типичными для спектров изученных Fe^{2+} , Fe^{3+} -содержащих минералов является наличие в красной и ближней ИК-области широких интенсивных полос поглощения, обусловленных разрешенными по спину d-d-переходами ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в Fe^{2+} -ионах. В случае одной структурной позиции, занимаемой Fe^{2+} (биотит, турмалин и др.), в указанном диапазоне проявляется обычно две полосы, связанных с электронными переходами на расщепленный низкосимметричным кристаллическим полем уровень 5E_g . Чаще же всего в спектрах проявляется больше полос, что связано с вхождением Fe^{2+} -ионов в различные структурно неэквивалентные позиции (оливин, пироксены, берилл, вивианит и др.). Во многих исследованных минералах в видимой области наблюдаются также интенсивные широкие полосы поглощения, обусловленные ПЗ $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ и $Fe^{2+} - Ti^{4+}$. В спектрах турмалина, слюды и вивианита полосы поглощения спин-разрешенных переходов усилены обменным взаимодействием с ионами Fe^{3+} , образующими с ионами Fe^{2+} обменно-связанные пары $Fe^{2+} - Fe^{3+}$.

Все типы полос поглощения, связанные с различными центрами окраски на ионах и парах ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} в исследованных минералах, меняются по интенсивности и спектральному положению под воздействием T и P, проявляя при этом существенные различия. Так, полосы d-d-переходов в Fe^{2+} при нагревании обычно смешаются в длинноволновую область (хотя в некоторых случаях наблюдается и противоположная тенденция), иногда существенно увеличиваясь по интегральной интенсивно-

сти. В большинстве же случаев эта характеристика остается практически неизменной. С увеличением давления такие полосы смещаются в сторону больших энергий. Интенсивность ПЗ $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ и $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ сильно убывает с увеличением T при почти неизменном спектральном положении. С повышением P такие полосы обычно слегка смещаются в сторону больших энергий, мало меняясь по интенсивности. Полосы же обменно связанных пар $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ во всех исследованных случаях сильно меняются как по интенсивности, так и по энергии под воздействием T и P .

Глава 4. КРИСТАЛЛОХИМИЯ $3d^N$ -ИОНОВ В МИНЕРАЛАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ.

В последнее время значительные усилия исследователей, работающих в области наук о Земле, направлены на познание природы вещества больших глубин. Наибольший интерес вызывают проблемы состава и свойств земной мантии, представляющей собой более половины объема и веса нашей планеты.

Важными для понимания кристаллохимических особенностей минералов в мантийных условиях являются их исследования *in situ* при высоких T и P . В области спектроскопических исследований минералов при таких условиях получены тем не менее весьма скромные результаты, что связано со значительными трудностями и ограничениями при проведении таких экспериментов.

4.1. Влияние T - и P -факторов на лигандное окружение $3d^N$ -ионов и состояние химической связи в координационных полиэдрах; проявление этого влияния в оптических спектрах.

Наиболее чувствительным и поддающимся надежной идентификации является влияние температуры и давления на интен-

сивность и энергию полос поглощения. Форма полос, их ширина и другие характеристики в этом плане нам представляются менее информативными.

4.1.1. Энергия d-d-полос поглощения. Из анализа экспериментальных данных (см. таблицу) следует, что зависимость (1) выполняется только для изоструктурных соединений с идентичными лигандами и катионами второй координационной сферы Cr^{3+} -иона (например, кальциевых гранатов - уваровита, андрадита и гроссуляра). Это обстоятельство является важным основанием правомерности использования оптической спектроскопии для изучения влияния T- и P-факторов на ближайшее (координационное) окружение $3d^N$ -ионов, поскольку один и тот же минерал при разных T или P можно рассматривать как изоструктурный.

Из оптических спектров, измеренных при различных T и P, были рассчитаны значения \bar{R} : $\bar{R} = \bar{R}_0 \sqrt[5]{Dq_0/Dq}$, где \bar{R}_0 и Dq_0 - значения при T = 297 К и P = 10^{-4} ГПа, а \bar{R} и Dq - при данных T и P.

Из полученных зависимостей $\bar{R}(T)$ следует, что в области высоких температур (>300 К) средние расстояния Cr-O во всех минералах линейно увеличиваются с T, что дает возможность вычислить величину коэффициента линейного термического расширения (табл.), который в силу линейной зависимости $\bar{R} = \bar{R}(T)$ в области высоких температур является практически постоянным для данного минерала во всем интервале температур выше комнатной. Из зависимостей $\bar{R} = \bar{R}(P)$ были вычислены значения модуля объемного сжатия CrO_6 -октаэдров в минералах $\bar{R}_{\text{опт.}}$.

Из полученных данных (табл.) можно сделать три выво-

лее важных вывода:

1) Коэффициент термического расширения $\bar{\beta}_{\text{опт. CrO}_6}$ октаэдров в различных кристаллических матрицах существенно различен и во всех исследованных минералах (за исключением топаза) превышает величину $\bar{\beta}_{\text{рентг. CrO}_6}$ -октаэдра (примерно одинаковую во всех структурах и равную по данным рентгеновской дифракции $8(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Кроме того, между параметрами \bar{R} и $\bar{\beta}_{\text{опт.}}$ имеется определенная зависимость. В том случае, когда ионы Cr^{3+} входят в более крупные по размеру октаэдрические позиции (с большим \bar{R}), соответствующие CrO_6 -октаэдры имеют явно больший коэффициент линейной тепловой расширяемости $\bar{\beta}_{\text{опт.}}$ (диопсид, андрадит, гроссуляр, уваровит) по сравнению с Cr^{3+} -ионами в более мелких октаэдрах (шпинель, рубин, пироп, дистен и др.). С кристаллохимической точки зрения это представляется более правдоподобным, чем вывод Хейзена и Фингера (1982) о том, что не только однотипные, но и разнотипные кислородосодержащие координационные полиэдры с одинаковой силой химической связи M-O по Полингу независимо от их размеров имеют почти одинаковые значения $\bar{\beta}_{\text{рентг.}}$.

2) Во всех случаях, когда имеются рентгеноструктурные данные для сопоставления, величина $\bar{\beta}_{\text{опт. CrO}_6}$ -октаэдров оказывается больше, чем $\bar{\beta}_{\text{рентг.}}$ координационного октаэдра, занятого ионом-хозяином (Al^{3+} или Mg^{2+}), причем, если для рубина, диопсида и дистена разница в значениях $\bar{\beta}_{\text{опт.}}$ и $\bar{\beta}_{\text{рентг.}}$ лежит в пределах точности определения, то для пироба и гроссуляра эти величины отличаются почти вдвое, что не может быть отнесено за счет неточности измерений.

Таким образом, термическая расширяемость координационных октаэдров увеличивается, если ион-"хозяин" Al^{3+} (или

Средние расстояния металл-лиганды \bar{R} , сила кристаллического поля Dq , параметр Рака B , коэффициент молярной экстинкции ϵ (в $\text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) U-полосы ионов Cr^{3+} (при 297 К), модуль объемного сжатия CrO_6 -октаэдра $k_{\text{рол.}}$ и значения коэффициента линейного расширения CrO_6 -октаэдров по данным оптической спектроскопии ($\bar{\nu}_{\text{опт}}$) и рентгеноструктурного анализа ($\bar{\nu}_{\text{рентг}}$) в исследованных Cr^{3+} -содержащих минералах.

Минерал	\bar{R} , Å	$\epsilon^{\text{a)}$	Dq , см^{-1}	B , см^{-1}	$k_{\text{рол.}}$, ГПа	$\bar{\nu}_{\text{опт}}$, 10^{-1}К^{-1}	$\bar{\nu}_{\text{рентг}}$, 10^{-1}К^{-1}
Пироп	1.886	25	1800 ^{б)}	655 ^{б)}	290	1,5	0,7
Уваровит	1.985	19	1645 ^{б)}	654 ^{б)}	244	1,8	-
Гроссуляр	1.924	19	1661	651	-	2,0	1,0
Анрадит	2,024	23	1618	-	-	2,0	-
Cr-хлорит	1,960	13	1835	631	-	1,5	-
Шпинель	1.926	26	1866 ^{б)}	617 ^{б)}	281	1,2	-
Рубин	1.911	79	1816 ^{б)}	633 ^{б)}	334	1,1	1,0
Изумруд	1.914	85	1672 ^{б)}	706 ^{б)}	-	-	-
Диопсид	2.077	60	1553 ^{б)}	702 ^{б)}	-	1,6	1,4
Дистен	1,911	458	1652	855	319	1,3	1,1
Везувиан	1,955	49	1657	736	-	0,9	-
Топаз	1.861	40	1837 ^{б)}	-	-	0,6	-

а) Интенсивность U-полос для гранатов и шпинели принята $3A_{\text{max}}$, для Cr-хлорита, рубина, изумруда и везувиана - $2A_{\text{max}}(\beta) + A_{\text{max}}(\kappa)$, для диопсида, везувиана и топаза - $A_{\text{max}}(\alpha) + A_{\text{max}}(\beta) + A_{\text{max}}(\gamma)$, где A_{max} - максимальная линейная интенсивность полосы.

б) При 77 К.

Mg^{2+} в диопсиде) замещается в них ионом-примесью Cr^{3+} . В то же время, сопоставляя значения $k_{рoлy}$ в таблице с имеющимися в литературе значениями модуля объемного сжатия $k_{рoлy}$, полученного методом рентгеноструктурного анализа, можно видеть, что при замещении ионов Al ионами Cr^{3+} упругость координационных октаэдров заметно возрастает ($k_{рoлy}$ увеличивается).

3) Значения модуля объемного сжатия CrO_6 -октаэдров $k_{рoлy}$, полученные по данным оптической спектроскопии (табл.), существенно отличаются для различных минералов, что также находится в противоречии с выводами, полученными при рентгеновском исследовании структур минералов при различных P , согласно которым $k_{рoлy}$ для одних и тех же типов координационных полиэдров практически одинаковы во всех кристаллических матрицах.

Как видно из таблицы, наибольшая сжимаемость CrO_6 -октаэдров наблюдается в уваровите и шпинели, в структуре которых они имеют наибольшие среди исследованных при различных P минералов размеры. В корунде, дистене и широпе, где k значительно меньше, величина $k_{рoлy}$ выше, т.е., более крупные CrO_6 -октаэдры являются менее упругими по отношению ко всестороннему сжатию.

Очевидным является также и то, что по величине β_{opt} и $k_{рoлy}$ индивидуальные координационные октаэдры примесных ионов Cr^{3+} могут существенно отличаться от остальной массы октаэдров, занятых ионами Al^{3+} . Характерно, что в изоструктурных гранатах различного состава β_{opt} имеет весьма высокие значения, а в тех случаях, где есть возможность сопоставить

величины $\bar{\beta}_{\text{опт.}}$ и $\bar{\beta}_{\text{рентг.}}$ (пироп и гроссуляр (табл.)), хорошо видно, что в гранатах первый превосходит по величине второй почти в два раза, т.е., наблюдается явная связь между величинами термической расширяемости CrO_6 -октаэдров в минералах и структурными особенностями (структурным мотивом) последних. Кроме того, исследование температурного поведения полос поглощения d-d-переходов ионов Cr^{3+} , V^{3+} и Fe^{3+} в гранатах (демантоиде и цвортите) дает возможность сделать вывод, что термическая расширяемость идентичных координационных полиэдров в одной и той же кристаллической матрице зависит не только от самой кристаллической структуры, но и от того, какой конкретно ион находится в центре полиэдра, причем особенности электронного строения (симметрия электронной оболочки) и, в частности, наличие ЭСКП оказывают существенное влияние на эту характеристику.

Таким образом, из приведенных выше данных следует, что для прогнозирования поведения структур минералов в условиях высоких P, T-параметров необходимо иметь экспериментальные данные по сжимаемости и температурной расширяемости координационных полиэдров в каждой конкретной кристаллической структуре, что представляется весьма важным в прикладном аспекте, поскольку эти характеристики определяют важнейшие геофизические свойства вещества земных глубин, в частности, скорость распространения в них сейсмических волн.

Данные для минералов, содержащих ионы Fe^{2+} , также свидетельствуют о том, что в большинстве исследованных структур под воздействием температуры происходит расширение координационных полиэдров Fe^{2+} -ионов, однако, из-за отсутствия надежных данных о схеме нижайших электронных уровней, возни-

каких в результате расщепления ${}^5T_{2g}$ -состояния в низкосимметричных полях, точно оценить величину Dq , а следовательно, и влияние P- и T-факторов на \bar{R} , и определить значения $\bar{\nu}_{\text{опт.}}$ и $k_{\text{ролц}}$ чаще всего не представляется возможным.

Важно отметить, что среди имеющихся есть результаты, которые явно отклоняются от общей тенденции. Так, судя по характеру температурного смещения разрешенных по спину полос поглощения Fe^{2+} -ионов в додекаэдрических и тетраэдрических позициях структуры граната (альмандина) и шпинели, соответственно, при повышении T величина \bar{R} в указанных полиэдрах несколько уменьшается. Последнее, в частности, может служить объяснением резкого убывания содержания примеси хрома в гранатах при повышении в нем содержания Fe^{2+} в восьмерной координации (увеличении альмандинового минала). В отличие от чистых пиропа и гроссуляра, где MgO_6 - и CaO_6 -додекаэдры имеют коэффициенты термического расширения ($1,3 \cdot 10^{-5}$ и $0,83 \cdot 10^{-5} K^{-1}$, соответственно) близкие к таковым у AlO_6 -октаэдров ($0,79 \cdot 10^{-5}$ и $1,3 \cdot 10^{-5} K^{-1}$), т.е., где величины термического расширения обеих позиций, имеющих общие O-O-ребра, более или менее согласованы, Cr -октаэдры в структуре граната испытывают аномально большое термическое расширение (табл.), а FeO_6 -додекаэдры не только расширяются при повышении температуры, а, наоборот, даже несколько сжимаются. Вполне вероятно, что столь контрастное поведение CrO_6 -октаэдров и FeO_6 -додекаэдров при изменении T препятствует их компановке по мотиву гранатовой структуры, и повышение концентрации одного из этих ионов может, очевидно, происходить только лишь при понижении концентрации другого.

При повышении давления полосы поглощения разрешенных

по спину переходов ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в Fe^{2+} -ионах, так же как и полосы Cr^{3+} , смещаются в коротковолновую, реагируя на уменьшение средних расстояний Fe-O в координационных полиэдрах.

Влияние температуры и давления на степень искаженности координационных полиэдров $3d^N$ -ионов в минералах может быть оценено по изменению расщепления спин-разрешенных полос поглощения в их оптических спектрах под воздействием T и P. Так, по разности энергий полос $U_{||}$ и U_{\perp} , зависящей от степени тригонального искажения, нами установлено, что для рубины (симметрия позиции C_3) и изумруда (D_3) с повышением температуры искаженность координационных октаэдров Cr^{3+} -ионов явно уменьшается. В случае минералов с симметрией позиций Cr^{3+} -ионов ниже тригональной (диопсид, дистен, везувиан, топаз) степень искаженности позиций при изменениях T может как уменьшаться, так и увеличиваться.

Исследованиями поляризованных спектров Cr^{3+} в рубине при атмосферном давлении и 6,8 ГПа установлено, что искаженность координационных октаэдров в пределах точности измерения остается неизменной, т.е., сколько-нибудь существенного изменения величины тригонального искажения позиций Cr^{3+} не происходит.

Для Fe^{2+} -содержащих минералов установлено, что с повышением температуры координационные полиэдры ионов Fe^{2+} в большинстве случаев становятся более искаженными, хотя в ряде случаев ($Fe_{U_{III}}^{2+}$ в алмазине, $Fe^{2+}(M2)$ в клинопироксене или $Fe^{2+}(Al)$ в берилле) при повышении T наблюдается некоторое уменьшение расщепления соответствующих полос поглощения, что следовало трактовать как уменьшение искаженности соответствующих координационных полиэдров ионов Fe^{2+} . В случае

$\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ в клинопироксене такие изменения в спектрах являются, возможно, следствием стремления структуры к изменению координационного числа M2-позиции с 8 на 6.

С повышением Р расщепление спин-разрешенной полосы поглощения ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ ионов Fe^{2+} в спектрах железосодержащих минералов существенно уменьшается, что свидетельствует об уменьшении искаженности соответствующих координационных полиэдров. Например, в биотите такое расщепление при обычном давлении составляет $\sim 2250 \text{ см}^{-1}$, а при 7,6 ГПа уменьшается до $\sim 1750 \text{ см}^{-1}$. Уменьшение расщепления d-d-полос Fe^{2+} при повышении Р наблюдается также в спектрах турмалина и вивианита.

Таким образом, влияние температуры и давления на размеры координационных полиэдров $3d^N$ -ионов в большинстве случаев имеют противоположную направленность. При увеличении Т координационные полиэдры обычно увеличиваются в размерах, причем коэффициент теплового расширения для полиэдров одного и того же типа может существенно отличаться в различных минералах. В случае ионов Fe^{2+} при увеличении Т в основном также имеет место увеличение размеров полиэдров, однако в некоторых минералах может наблюдаться и их уменьшение. Давление же всегда приводит к сокращению межионных расстояний центральный атом - лиганды, причем величина модуля объемного сжатия полиэдров одного и того же типа различна в различных структурах. Искаженность координационных полиэдров $3d^N$ -ионов в минералах с повышением температуры может как увеличиваться, так и уменьшаться. Координационные полиэдры ионов Fe^{2+} при давлениях, достигаемых в наших экспериментах (4-8 ГПа), становятся более правильными.

Информация о степени ионности-ковалентности химической связи металл-лиганды в координационных полиэдрах Zd^{IV} -ионов в кристаллах может быть получена из оптических спектров путем оценки параметров межионного отталкивания В и С (параметров Рака).

Среди исследованных при различных давлениях Cr^{3+} -содержащих минералов параметр Рака В был рассчитан для уваровита. Установлено, что в пределах точности измерения значение В практически не меняется с увеличением Р, т.е., ковалентность химической связи $Cr-O$ от давления не зависит. Температурное воздействие на величину параметра В ионов Cr^{3+} в исследованных минералах во много раз превышает те изменения, которые происходят под влиянием давления. На примере Cr^{3+} в пиропе, уваровите и рубине установлено увеличение параметра В с увеличением Т в области температур выше ~ 300 К, что следует трактовать как уменьшение ковалентности связи $Cr-O$. В области низких температур для различных минералов наблюдаются некоторые отличия в зависимости $B = B(T)$, связанные, скорее всего, со структурными особенностями образцов.

Сопоставление результатов определения параметра Рака В для ионов Cr^{3+} из оптических спектров уваровита, измеренных при различных Т и Р, свидетельствует о том, что основное влияние на эту характеристику оказывает не столько изменение длин связей $Cr-O$, сколько амплитуда колебаний ядер относительно положений равновесия. Такой же вывод можно сделать и в отношении ионов Fe^{3+} в андрадите, где, по нашим данным, энергия узкой линии поглощения ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, 4E_g (4G) заметно уменьшается при повышении температуры, что свидетельствует об увеличении параметров В и С (увеличении ионности связи Fe^{3+} -

0), но не меняется с изменением давления (Abu-Eid 1976).

На основании полученных данных можно полагать, что в условиях земной коры и мантии основное влияние на характер химической связи в координационных полиэдрах Zd^N -ионов в минералах оказывает температура, тогда как влияние давления значительно меньше. Это, в свою очередь, позволяет предположить, что по мере увеличения глубины ионность связей Zd^N -ион-кислород в минералах увеличивается за счет роста температуры, что находится в согласии с имеющимися представлениями о преимущественно ионном характере химической связи в минералах в мантийных условиях.

4.1.2. Интенсивность спин-разрешенных d-d-полос поглощения. Запрет на d-d-переходы, происходящие между d-состояниями одинаковой четности, снимается за счет примешивания состояний противоположной четности при наличии нечетных компонент кристаллического поля как статического, так и динамического происхождения. Вероятность электронного перехода (интегральная интенсивность полосы поглощения) в центросимметричных комплексах описывается формулой:

$$A = A_0 [1 / (\exp(h\nu/kT) - 1) + 1/2] \quad (3),$$

где A_0 - т.н. динамическая постоянная, а ν' - частота эффективного колебания (Берсукер, 1971).

При наличии статических искажений, приводящих к нарушению центросимметричности позиций Zd^N -ионов, происходит снятие запрета по четности на все или часть электронных переходов. Для запрещенных правилами отбора переходов, так же как и для переходов в центросимметричных комплексах, снятие запрета по четности может осуществляться за счет определенных нечетных колебаний лигандного окружения Zd^N -иона; интен-

сивность таких переходов должна увеличиваться при повышении температуры образца и подчиняться зависимости (3). Интенсивность d-d-переходов, разрешенных правилами отбора, от T существенно зависеть не должна.

В тех минералах, где ионы Cr^{3+} занимают центросимметричные позиции (шпинель, пироп, уваровит, демантоид, гроссуляр и Cr-хлорит), сильная зависимость от T интенсивности U- и Y-полос действительно имеет место. Более того, на примере пироба и уваровита показано, что такая зависимость интенсивности U-полос поглощения хорошо описывается формулой (3), качественно согласуясь с частотами октаэдрических нечетных колебаний в гранате пироп-альмандинового ряда.

В спектрах рубина и изумруда интегральная интенсивность запрещенных правилами отбора для точечных групп симметрии C_{3v} и D_3 , соответственно, U_{II} - и Y_{II} -полос имеет примерно такое же температурное поведение, как и в спектрах минералов с центросимметричными позициями ионов Cr^{3+} (см. выше), тогда как для остальных, разрешенных правилами отбора полос она практически не изменяется. Поведение интенсивности поляризованных компонент U-полосы в спектрах хромдиоксида, дистена, везувиана и топаза полностью согласуется с низкой симметрией занимаемых этими ионами структурных позиций, поскольку при изменениях T интегральная интенсивность полос остается практически неизменной.

Различный вклад статических и колебательных компонент нечетного кристаллического поля в механизм разрешения d-d-переходов в ионах Cr^{3+} определяет также величину поглощающей способности последних в различных кристаллических матрицах. Из таблицы видно, что значение ξ - коэффициента мо-

лярной экстинкции полосы поглощения U (при $T \approx 297$ К) существенно меняется от минерала к минералу, однако, наименьшие значения они имеют в образцах, в структуре которых позиции Cr^{3+} -ионов имеют центр симметрии, т.е. в гранатах, Cr -хлорите и шпинели. В минералах, где Cr^{3+} находится в нецентросимметричных позициях, ϵ значительно больше, хотя строгой корреляции между значением и степенью искаженности позиции не наблюдается.

В изоструктурных пиропе, гроссуляре, андрадите и уваровите значения ϵ близки (табл.), что согласуется с одинаковой симметрией (C_{3i}) позиций Cr^{3+} в этих минералах. Различия в значениях ϵ в этом случае могут быть связаны с разницей в размерах координационных октаэдров и величины Dq ионов Cr^{3+} .

В минералах ионы Fe^{2+} обычно занимают искаженные структурные катионные позиции. Однако в ряде случаев такие искажения слабо нарушают центросимметричность кристаллического поля Fe^{2+} -ионов, и интегральная интенсивность разрешенных по спину $d-d$ -полос последних проявляет зависимость от T , близкую к таковой $d-d$ -полос поглощения Cr^{3+} -ионов в центросимметричном октаэдрическом поле (см. выше). Примером такого температурного поведения являются спин-разрешенные полосы поглощения ионов Fe^{2+} в додекаэдрических позициях структуры гранатов (симметрия позиций D_2), причем температурное усиление спин-разрешенных полос поглощения ионов Fe_{IV}^{2+} в природных гранатах может представлять интерес для объяснения особенностей радиационного теплопереноса в мантии, где, как предполагается, именно этот механизм теплопередачи является преобладающим.

Такая же, как и в гранатах, ситуация наблюдается и для полос поглощения Fe_A^{2+} -ионов в вивианите и π -поляризованных полос поглощения спин-разрешенных переходов $Fe^{2+}(\gamma)$ в турмалине, что также свидетельствует о значительной доли центросимметричности кристаллического поля Fe^{2+} -ионов в этих минералах, несмотря на формальное отсутствие центра инверсии.

4.1.3. Полосы переноса заряда $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}-Ti^{4+}$.

Исследование оптических спектров минералов, содержащих $3d^N$ -ионы переменной валентности, при различных температурах и давлениях дает важную информацию, позволяющую, с одной стороны, прогнозировать поведение их свойств, обусловленных процессами ПЗ, в условиях земных глубин, а с другой - выявить связь между энергией и интенсивностью ПЗ и такими кристаллохимическими факторами, как расстояния М-М и колебания атомов в кристаллической решетке, что является важным для интерпретации оптических спектров минералов, а также создает необходимую экспериментальную основу для построения более адекватных квантово-механических моделей интервалентного ПЗ.


Полученные нами данные о барических зависимостях ПЗ $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ в рибеките, биотите и вивианите, а также $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ в корунде и джуртьерите показывают, что энергия ПЗ определяется не только расстояниями донор-акцептор, но и другими кристаллохимическими факторами. Установлено, что интенсивность ПЗ обоих типов в большинстве случаев сильно убывает с ростом T , тогда как сколько-нибудь существенного изменения интенсивности ПЗ $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ при изменении давления и влияния температуры на их энергию обнаружить

не удалось. При этом, как нам представляется, имеется некоторая аналогия между параметром Рака В и фактором делокализации α в выражении (2) с той лишь разницей, что первый характеризует степень делокализации d-электронов между центральным Zd^N -ионом и окружающими его анионами (лигандами), а второй - между двумя катионами (донором и акцептором), занимающими соседние структурные позиции. Как показано выше, величина делокализации d-электронов между атомными орбиталями Zd^N -иона и окружающих его лигандов, описываемая параметром Рака В, определяется преимущественно амплитудой колебаний атомов относительно их равновесного положения в структуре, т.е., температурой кристалла, и в значительно меньшей степени зависит от изменений расстояний M-L при гидростатических сжатиях образца. Интенсивность ШЗ, а следовательно, и величина параметра α , сильно изменяясь по интенсивности при изменениях температуры, также практически не зависит от межатомных расстояний, в том числе и от расстояния M-M, что видно из барических зависимостей интенсивности соответствующих полос поглощения. Последнее свидетельствует о том, что с увеличением амплитуды колебания атомов в кластерах $(Fe_2O_{10})^{15-}$ и $(FeTiO_{10})^{14-}$ коэффициент делокализации α уменьшается.

На основании имеющихся экспериментальных данных можно также сделать довольно обоснованные предположения о том, что при совместном воздействии P- и T-факторов не минералы, содержащие Zd^N -ионы переменной валентности, в условиях земной коры и, возможно, верхней мантии, происходит ослабление процессов переноса заряда M-M. В этих условиях меняются, по-видимому, и те их физические свойства, которые обусловлены

процессами ПЗ М-М, прежде всего, электро- и теплопроводность. Кроме того, можно определенно утверждать, что такие минералы и породы, их содержащие, становятся более "прозрачными" для теплового излучения. Последнее представляет интерес для объяснения особенностей теплоэкранирования и теплопереноса из глубинных зон Земли.

Известно также, что наблюдаемый в мантии на глубине от 400 до 1000 км рост электропроводности объясняют различными механизмами, в том числе и ПЗ М-М в кластерах, включающих разновалентные ионы железа в смешановалентных минералах. Из полученных же нами экспериментальных данных следует, что с повышением T процессы ПЗ М-М ($Fe^{2+}-Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}-Ti^{4+}$) существенно ослабляются, в то время как влияние давления на их интенсивность ничтожно мало по сравнению с влиянием температуры. Экстраполируя наблюдаемые зависимости до температур, имеющих место в мантии, можно утверждать, что при таких условиях эффект ПЗ М-М между Zd^N -ионами в минералах практически не проявляется, т.е., механизм ПЗ М-М вряд ли можно рассматривать как одну из причин упомянутого выше резкого возрастания электропроводности мантийного вещества в условиях переходной зоны и нижней мантии.

Наши экспериментальные данные свидетельствуют также о том, что энергия ПЗ М-М зависит не только от расстояния донор-акцептор, но и других характеристик структуры, меняющихся под воздействием гидростатического сжатия. В частности, можно предположить, что на энергию перехода влияют и другие межатомные расстояния и углы между ними, в особенности расстояние между составляющими общее ребро смежных октаэдров ионами кислорода в "вилке" Fe^{2+}  Fe^{3+} . Вполне веро-

ятно, что обусловленные давлением сближение таких O^{2-} -ионов (или других лигандов - OH, F и др.) в направлении, перпендикулярном связи Fe-Fe или Fe-Ti, увеличивает экранирующее влияние за счет электростатического отталкивания d-электронов донорного катиона. В результате для переноса электрона от донора к акцептору требуется большая энергия, чем при $R = 0$. Получаемый за счет сокращения расстояния M-M выигрыш в энергии, по-видимому, меньше энергетического эффекта указанного выше лигандного экранирования, в результате чего и наблюдается относительно небольшое коротковолновое смещение ПИЗ M-M при увеличении R.

4.1.4. Полосы обменно-связанных пар $3d^N$ -ионов. Гидростатическое сжатие обуславливает резкое усиление полос поглощения обменно-связанных пар $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ в турмалине, биотите и вивинаните, причем с увеличением R они смещаются в коротковолновую область аналогично "обычным" полосам d-d-переходов, что в целом согласуется с их интерпретацией как полос переходов ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в Fe^{2+} -ионах, усиленных обменным взаимодействием с ионами Fe^{3+} в соседних позициях. Сокращение межионных расстояний при увеличении R, с одной стороны, вызывает увеличение Dq указанных d-d-переходов за счет уменьшения \bar{R} в координационных октаэдрах Fe^{2+} -ионов (см. формулу (1)), а с другой - усиливает перекрывание электронных орбиталей Fe^{2+} с соседними ионами Fe^{3+} при сокращении расстояний $Fe^{2+}-Fe^{3+}$.

При повышении температуры полосы обменно-связанных пар $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ в слюде и турмалине смещаются подобно "обычным" сплн-разрешенным d-d-переходам в Fe^{2+} в длинноволновую сторону, что хорошо согласуется с интерпретацией. При нагревании

образца такие полосы быстро убывают по интенсивности до уравнивания с интенсивностью полос d-d-переходов в Fe^{2+} , т.е., при определенной температуре прирост интенсивности, обусловленный обменным взаимодействием, компенсируется нагреванием и дальнейшее ослабление полос с ростом T уже не происходит.

4.2. Интерпретация оптических спектров минералов, содержащих $3d^N$ -ионы. Оптико-спектроскопические измерения при различных T и P дают важные дополнительные критерии для интерпретации оптических спектров минералов, окрашенных ионами переходных металлов. По совокупным P- и T-зависимостям энергии и интенсивности в оптических спектрах можно надежно идентифицировать наиболее трудные для интерпретации в минералах полосы разрешенных по спину d-d-переходов Fe^{2+} -ионов, ППЗ $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ и полосы обменно-связанных пар $Fe^{2+}-Fe^{3+}$. По температурному поведению интегральной интенсивности (I) в диапазоне температур (77-800 K) достаточно однозначно идентифицируются спин-разрешенные d-d-полосы поглощения, причем можно отличать полосы centrosимметричных и неcentrosимметричных хромофорных комплексов. В области низких температур I ППЗ $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ обычно убывает с ростом T намного сильнее, чем I ППЗ $Fe^{2+}-Ti^{4+}$, в то время как в области высоких T (>300 K) - наоборот, ППЗ $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ убывает несколько быстрее, чем ППЗ $Fe^{2+}-Fe^{3+}$.

Полосы обменно-связанных пар $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ также сильно уменьшаются по I при повышении температуры, однако только до тех пор, пока не уравниваются с I соответствующих d-d-полос; поэтому в высокотемпературной области их зависимости I (T) отличаются от таковых для ППЗ $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ или ППЗ $Fe^{2+}-$

Ti⁴⁺.

Величина I наиболее существенно возрастает с P для полос обменно-связанных пар Fe²⁺-Fe³⁺ в слюде, турмалине или вивианите, тогда как эта же характеристика для U-полоси d-d-переходов в ионах Cr³⁺ от давления не зависит, а для ППЗ Fe²⁺-Fe³⁺ (рибекит) или Fe²⁺-Ti⁴⁺ (сапфир) увеличивается, однако значительно слабее, чем для полос обменно-связанных пар Fe²⁺-Fe³⁺ в турмалине или слюде.

Энергия (ν) практически всех исследованных d-d-полос поглощения, так же как и ν полос обменно-связанных пар Fe²⁺-Fe³⁺ (в турмалине и слюде), уменьшается с повышением температуры, хотя величина этих смещений в различных минералах различна для одного и того же интервала T, ν ППЗ Fe²⁺-Fe³⁺ и Fe²⁺-Ti⁴⁺ с изменением T практически не меняется.

Зависимость ν от P для различных типов полос поглощения также достаточно различна. Так ν меняется у полос d-d-переходов и полос обменно-связанных пар Fe²⁺-Fe³⁺ в слюде, турмалине или вивианите примерно одинаково, причем для этих типов полос эта зависимость наиболее сильная. Для ППЗ Fe²⁺-Fe³⁺ (слюда) или ППЗ Fe²⁺-Ti⁴⁺ (сапфир) величина ν мало изменяется при увеличении P от комнатного давления до ~1,5 ГПа, а затем наблюдается незначительное ее увеличение.

Глава 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ: ЭНЕРГИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛЕМ, ВНУТРИ- И МЕЖДУКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ 3d^N-ИОНОВ.

5.1. Внутрикristаллическое распределение Fe²⁺, Mg-ионов. Распределение ионов Fe²⁺ и Mg²⁺ между неэквивалентными структурными позициями M1 и M2 в таких распространенных породообразующих силикатах как оливины, орто- и клинопирок-

сены является предметом многочисленных исследований, поскольку степень внутрикристаллического упорядочения ионов Fe^{2+} используется для оценки температуры кристаллизации и скорости остывания вмещающих пород.

Как известно, зависимость $\ln K_D$, где K_D — коэффициент распределения Fe^{2+} - и Mg -ионов между неэквивалентными структурными позициями $M1$ и $M2$, от обратной температуры $1/T$ должна быть близка к линейной. Обычно при повышении температуры $K_D \rightarrow 1$, т.е. ионы Fe^{2+} стремятся к более равномерному распределению между позициями. Однако в Fe, Mg -оливинах с повышением T наблюдается увеличение упорядочения железа в позиции $M1$. Так, распределение ионов Fe^{2+} и Mg в оливинах различного происхождения обычно близко к неупорядоченному ($K_D \approx 1$), тогда как для лунных образцов и образцов из вулканических пород, т.е., из пород, испытывавших относительно быстрое охлаждение, наблюдается небольшое упорядочение Fe^{2+} в позиции $M1$ ($K_D > 1$).

Вполне вероятно, что такая "аномальная" температурная зависимость K_D в оливинах обусловлена тем, что ΔG^0 — величина измерения энергии Гиббса внутрикристаллизационного ионного обмена Fe^{2+} и Mg между $M1$ и $M2$ — является функцией T , причем можно показать, что основной вклад в величину ΔG^0 вносят составляющие ЭСКП ионов Fe^{2+} , обусловленные кристаллическим полем кубической и более низких симметрий.

С повышением температуры в оптических спектрах оливина происходит смещение бароцентров полос ионов Fe^{2+} ($M1$) и Fe^{2+} ($M2$), что вызвано увеличением средних расстояний $Fe-O$ в координационных октаэдрах, и рост величины расщепления 5E_g -уровней, что интерпретируется как увеличение степени искаже-

ности октаэдров обоих типов. Из величин расщепления следует, что М1-позиции искажаются при нагреве значительно сильнее, чем М2, за счет чего ЭСКП иона Fe^{2+} (М1) становится больше, чем у иона Fe^{2+} (М2). В результате при повышенных температурах и происходит небольшое упорядочение ионов Fe^{2+} в позициях М1. За счет быстрого охлаждения (закаливания) такое упорядочение фиксируется в оливинах из лунных и вулканических пород, а также в оливинах, подвергшихся искусственной термической обработке.

При увеличении Р в спектрах оливинов происходит сдвиг спин-разрешенных полос поглощения ионов Fe^{2+} (М2) и Fe^{2+} (М1) в сторону больших энергий и уменьшение их расщепления. Такая противоположная направленность воздействия Р- и Т-факторов на ЭСКП Fe^{2+} (М1) и Fe^{2+} (М2) предполагает некоторое нивелирование конечного результата, и для обоснованного прогноза о Fe, Mg-распределении в различных Р, Т-условиях необходимы исследования оптических спектров при одновременном воздействии высоких температур и давлений.

Из Т-зависимых спектров поглощения клинопироксена следует, что при повышении температуры происходит увеличение искаженности октаэдров Fe^{2+} (М1) и некоторое уменьшение дисторсии полиэдров Fe^{2+} (М2), имеющих форму неправильного восьмигранника. Известно, что при нагреве координационный полиэдр М2 изменяется таким образом, что его форма приближается к октаэдрической. По этой причине величина расщепления $^5\text{E}_g$ -уровня ионов Fe^{2+} (М2) при повышении температуры уменьшается и стремится к таковой в спектрах пироксенов с координационным числом М2-позиции равным шести при обычных температурах.

Величина и знак энергии Гиббса ΔG^0 реакции ионного об-

мена между позициями M1 и M2 в случае клинопироксена также определяется различиями в степени искаженности полиэдров Fe^{2+} (M1) и Fe^{2+} (M2). Поэтому различное температурное изменение степени искаженности указанных позиций может приводить к тому, что зависимость $\ln K_D$ от $1/T$ в клинопироксенах будет отклоняться от линейной, что и наблюдается на опыте (Molip et al. 1991).

В спектрах ортопироксенов имеет место постепенное ослабление, а затем исчезновение при температурах 150-200°C одной из компонент дублета, обусловленного Fe^{2+} (M1)-ионами. Это может быть вызвано тем, что при нагреве происходит существенное изменение формы октаэдров Fe^{2+} (M1) и, как результат, - правил отбора для соответствующих электронных переходов. Это сопровождается существенным изменением ЭСКП ионов Fe^{2+} (M1), что, вполне вероятно, может оказывать влияние на распределение ионов Fe^{2+} по неэквивалентным структурным позициям при различных температурах за счет того, что и в этом случае разница в ЭСКП ионов Fe^{2+} (M1) и Fe^{2+} (M2), а следовательно, и ΔG^0 является зависимой от T.

Таким образом, индуцированные температурой изменения в размерах и степени искаженности Fe^{2+} (M1)- и Fe^{2+} (M2)-полиэдров и ЭСКП ионов Fe^{2+} в последних могут существенно влиять на межпозиционное Fe, Mg-распределение в породообразующих силикатах.

5.2. Междукристаллическое распределение Zr^N -ионов.

5.2.1. Fe^{2+} , Mg-распределение в силикатных парагенезисах. Распределение ионов Fe^{2+} и Mg^{2+} между сосуществующими магнетитом-железистыми силикатами является предметом пристального внимания исследователей в связи с возможностью его

использования для оценки температуры кристаллизации.

Многочисленными исследованиями установлено, что $3d^N$ -ионы обычно обогащают ту фазу, в структуре которой их ЭСКП больше.

В установленном Л.Л.Перчуком (1970) ряде перераспределения компонентов (кордиерит - хлорит - ... - шпинель - гранат) при повышении температуры каждый последующий член ряда обогащается магнием (и обедняется железом) за счет любого из стоящих впереди и сосуществующих с ними минералов.

Примечательно, что в конце ряда находятся шпинель и гранат, т.е., те фазы, где Fe^{2+} имеет четверную и восьмерную координацию, для которых Dq составляет $4/9$ и $8/9$, соответственно, от Dq в октаэдре. С позиций же концепции ЭСКП применительно к Fe/Mg -распределению между сосуществующими минералами следует, что с повышением температуры должен обогащаться железом тот минерал, у которого ЭСКП ионов Fe^{2+} меньше. Поэтому нахождение в конце "ряда" граната и шпинели представляется противоречащим указанной концепции.

На величину ЭСКП ионов Fe^{2+} , так же как и в случае внутрикристаллического Fe^{2+} , Mg -распределения, должно оказывать влияние температуры на искаженность позиций ионов Fe^{2+} в сосуществующих минералах, а также различия в величине их изотропного термического расширения. Анализ температурного поведения оптических спектров поглощения минералов, стоящих в начале и конце ряда, например, кордиерита и альмандина, парагенезис которых часто используются при оценке температуры кристаллизации, показывает, что обе полосы разрешенных по спину $d-d$ -переходов ионов Fe^{2+} в спектрах кордиерита испытывают "красное" смещение так, что их энергия уменьшается

с $\sim 9270 \text{ см}^{-1}$ до $\sim 8960 \text{ см}^{-1}$, а величина расщепления 5E_g -состояния увеличивается от $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$ до $\sim 1840 \text{ см}^{-1}$. Все это интерпретируется как результат одновременного изотропного термического расширения Fe^{2+} -октаэдров и увеличения их искаженности. В спектрах алмандина при нагревании от 297 К до 597 К все три спин-разрешенных d-d-полосы ионов $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ (переход ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$)-слегка смещаются в коротковолновую область, а их расщепление практически не меняется. Таким образом, ЭСКП ионов $\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ в этом случае проявляет высокую стабильность по отношению к Т, что существенно отлично от большинства других исследованных Fe^{2+} -содержащих силикатов, в том числе и кордиерита. Вполне вероятно, что выявленные для кордиерита и алмандина различия в температурном поведении энергетических уровней и ЭСКП ионов Fe^{2+} при температурах более высоких, чем те, которые достигались в наших экспериментах, должны проявляться еще более контрастно. Т.е., при температурах метаморфического или магматического минералообразования такие различия в температурном поведении ЭСКП ионов Fe^{2+} могут оказаться достаточно большими, чтобы "переместить" алмандин в конец вышеупомянутого ряда.

В оптических спектрах поглощения Fe^{2+} -содержащей шпинели также имеет место "аномальная" температурная зависимость энергии полосы d-d-переходов ионов $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$, которая заметно увеличивается при увеличении температуры. Так же, как и в алмандине, такое поведение энергии полосы приводит не к уменьшению, а к увеличению ЭСКП ионов $\text{Fe}_{\text{IV}}^{2+}$ при увеличении Т, что в условиях высокотемпературной кристаллизации может обусловить "перемещение" шпинели в конец указанного выше ряда минералов.

5.2.2. Распределение ионов Cr^{3+} . Согласно теории, Cr^{3+} -ионы в полях октаэдрической симметрии имеют максимальную

среди $3d^N$ -ионов ЭСКП. В связи с этим Cr^{3+} -ионы в структуре минералов всегда занимают небольшие по размерам октаэдрические катионные позиции, избегая крупные полиэдры и, особенно, тетраэдрические позиции. На примере ряда различных хромсодержащих парагенезисов нами показано, что для большинства сосуществующих минеральных фаз наблюдается прямая зависимость между концентрацией в них ионов Cr^{3+} и значением ЭСКП, что является еще одним подтверждением значительной роли ЭСКП в энергетике $3d^N$ -ионов в структуре кристаллических фаз и ее влияния на термодинамические свойства последних.

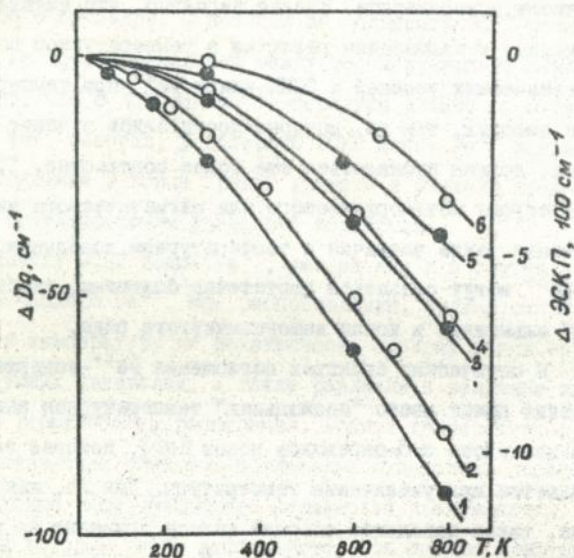


Рис.1. Величины изменения Dq и ЭСКП ионов Cr^{3+} в некоторых из исследованных минералов под влиянием температуры: 1 - пироп; 2 - уваровит; 3 - рубин; 4 - шпинель; 5 - везувиан; 6 - топаз.

Очевидно, что и в случае Cr^{3+} -ионов влияние T и P на ЭСКП может сказываться на характере их распределения между сосуществующими минералами, поскольку, согласно полученным нами данным, величина изменения Dq (ΔDq) Cr^{3+} -ионов при изменениях температуры (рис.1) и давления в исследованных минералах различна. Так, максимальное Δ ЭСКП Cr^{3+} -ионов в исследованном температурном интервале имеют минералы группы граната, тогда как для других минералов эта величина значительно меньше. (Наименее чувствительна к T величина ЭСКП Cr^{3+} -ионов в топазе). Поэтому при высоких температурах, например, в условиях магматического минералообразования, величина ЭСКП Cr^{3+} -ионов в минералах может существенно отличаться от таковой, рассчитанной из оптических спектров, измеренных при комнатной температуре. Поскольку для гранатов ЭСКП ионов Cr^{3+} наибольшая, очевидно, что учет температурного фактора для объяснения характера распределения хрома между минералами гранатосодержащих парагенезисов является весьма существенным, что показано на примере распределения хрома между сосуществующими минералами в дистеновых эклогитах кимберлитового и метаморфического генезиса.

Температура и давление действуют на ЭСКП Cr^{3+} в минералах с противоположным знаком ($\delta \text{ЭСКП} / \delta T < 0$ и $\delta \text{ЭСКП} / \delta P > 0$). Для примерной оценки ЭСКП Cr^{3+} -ионов в кристаллических матрицах при различных T и P можно использовать значения $\delta \text{ЭСКП} / \delta T$ и $\delta \text{ЭСКП} / \delta P$, полученные по результатам проведенных исследований. Как видно из рис.2, для всех образцов понижение ЭСКП ионов Cr^{3+} при повышении T на 100 К является величиной такого же порядка, как повышение ЭСКП при увеличении давления на 1 ГПа (10 кбар), кроме того, по величине ($\delta \text{ЭСКП} / \delta P$) ионов Cr^{3+} исследованные минералы отличаются меньше,

чем по величине ($\delta\text{ЭСКП}/\delta T$). Т.е., согласно полученным экспериментальным данным, влияние температуры на ЭСКП ионов Cr^{3+} в минералах более разнообразное, чем влияние давления.

Расчеты показывают, что среди изученных минералов наибольшим ЭСКП в условиях высоких температур и давлений обладает шпинель. Это обстоятельство, очевидно, является

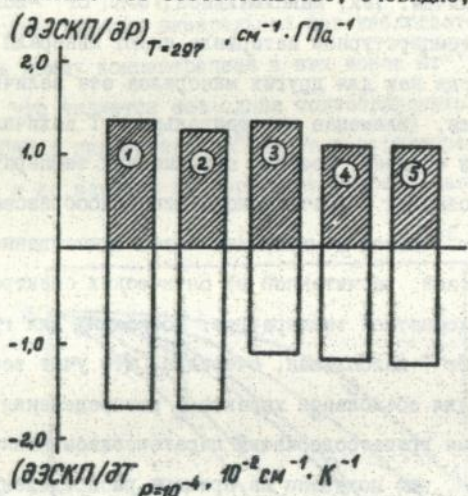


Рис.2. Диаграмма значений $\delta\text{ЭСКП}/\delta T$ и $\delta\text{ЭСКП}/\delta P$ ионов Cr^{3+} в исследованных хромосодержащих минералах: 1 - уваровит; 2 - пироп; 3 - шпинель; 4 - рубин; 5 - дистен. _____ причиной обогащения шпинелевой фазы (хромита) Cr^{3+} -ионами в шпинелидсодержащих парагенезисах, образовавшихся в условиях высоких температур и давлений, например, во включениях в алмазах, которые считаются одними из самых глубоких известных парагенезисов.

Сильная температурная зависимость ЭСКП Cr^{3+} -ионов в гранатах позволяет предположить, что распределение хрома в гранатсодержащих парагенезисах может быть функцией температуры и дает основание полагать, что этот показатель в та-

ких парагенезисах является перспективным для создания геотермометров при учете, конечно, других факторов (в частности давления и состава гранатов, особенно, содержания кальция).

Кроме ЭСКП на между- и внутрикристаллическое распределение $3d^N$ -ионов могут оказывать влияние и другие кристаллохимические факторы, прежде всего размеры катионов и характер химической связи в структурных координационных полиэдрах. Учитывая ЭСКП и разницу в размерах ионов Cr^{3+} и Al^{3+} , резонно предположить, что при замещениях $Al \rightarrow Cr$ предпочтение будет отдаваться тем структурным позициям (или тем кристаллическим фазам), где Cr^{3+} -ионы имеют наибольшую ЭСКП при не слишком малых размерах координационных октаэдров, например, относительно большим (табл.) октаэдрическим позициям Al^{3+} в структуре Mg, Al -шпинели и Cr -хлорита.

В пиропе же размеры октаэдрической позиции (Р) меньше чем, например, в рубине при несколько меньших и значениях ЭСКП ионов Cr^{3+} в них (табл.), т.е., примесь хрома должна "неохотно" входить в структуру этого минерала. Тем не менее, хорошо известно, что в пиробах из мантийных ксенолитов, а также в пиробах во включениях в алмазе содержание Cr_2O_3 может достигать до 15 вес. %, что большинство исследователей связывают с высокими давлениями, при которых происходит образование таких гранатов. Используя же полученные значения $\delta_{ЭСКП}/\delta T$ и $\delta_{ЭСКП}/\delta P$, можно показать, что при давлениях и температурах, характерных для верхней мантии, величина \bar{R} для ионов Cr^{3+} в пиропе будет равна $\sim 1,898 \text{ \AA}$, т.е. больше, чем на дневной поверхности при обычных Р и Т. Таким образом, температура, приводящая к увеличению \bar{R} в октаэдрических позициях структуры, является одним из основных факторов, спо-

способствующих увеличению концентрации Cr_2O_3 в магнийалюминиевых гранатах в процессах природного минералообразования. Подтверждением этого являются, в частности, данные работ Дымниковой и др. (1976, 1978) по экспериментальному исследованию влияния температуры на растворимость Cr_2O_3 в пирропе.

ВЫВОДЫ.

1. Установлено, что полосы поглощения различных хромофорных центров, образовавшихся с участием $3d^N$ -ионов (полосы $d-d$ -переходов, обменно-связанных пар и ППЗ М-М), различным образом реагируют на изменение температуры кристаллов и их гидростатическое сжатие, что дает важную информацию для интерпретации оптических спектров минералов.

2. Экспериментально установлено, что размеры и степень искаженности координационных кислородных полиэдров $3d^N$ -ионов в минералах по разному меняются под влиянием Т- и Р-факторов в различных кристаллических матрицах. Это обстоятельство необходимо учитывать при прогнозировании кристаллических параметров, структурного состояния и физических свойств минерального вещества в условиях земных глубин. Показано, что жесткость координационных полиэдров по отношению к Т- и Р-воздействию определяется целым рядом кристаллохимических параметров, прежде всего, величиной межатомных расстояний, характером химической связи $3d^N$ -ион - кислород, структурным мотивом и составом второй координационной сферы.

3. Температура оказывает определяющее влияние на степень делокализации d -электронов и, соответственно, на интенсивность полос поглощения интервалентного переноса заряда между разновалентными ионами железа и титана, тогда как

давление увеличивает энергию полос переноса заряда и практически не влияет на их интенсивность. Эти факты свидетельствуют о том, что основное влияние на процессы интервалентного переноса заряда в минералах и характеристики связанных с ними полос поглощения оказывают изменения в расстояниях между лигандами в соответствующих структурных кластерах, а также амплитуда тепловых колебаний ионов в последних.

4. В условиях верхней мантии доминирующее влияние на геометрию октаэдрических позиций ионов трехвалентного хрома оказывает температура. Степень термического расширения хромосодержащих координационных полиэдров является ведущим геометрическим критерием изоморфизма для Cr^{3+} -ионов в минералах глубинных парагенезисов.

5. Полученные экспериментальные результаты показывают, что давление практически не влияет на степень ионности-ковалентности связей Zd^{N} -ион - кислород, тогда как повышение температуры приводит к существенному увеличению степени ее ионности. Это дает основание полагать, что в условиях земных глубин в кислородсодержащих минералах преобладает ионный тип химической связи.

6. Установлено, что степень изменения энергии стабилизации кристаллическим полем (ЗСКП) Zd^{N} -ионов под воздействием температуры и давления различна как для различных кристаллических фаз, так и для различных структурных позиций в одном и том же минерале, что может оказывать существенное влияние на характер между-, так и внутрикристаллического распределения ионов переходных металлов в минералах. Это обстоятельство необходимо учитывать при использовании распределения в целях геотермо- и барометрии.

ОСНОВНЫЕ ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М., Недра, 1984, 196 с.
2. Мацюк С.С., Платонов А.Н., Польшин Э.В., Таран М.Н. и др. Шпинелиды мантийных пород. - Киев, Наук.думка, 1989, 212 с.
3. Ашихмина И.А., Богатиков О.А., Таран М.Н., Фрик-Хар Д.И. Упорядочение в лунных стеклах, выявленное методами оптической спектроскопии. - Докл. АН СССР, 1990, т.311, №3, с.729-732.
4. Буканов В.В., Платонов А.Н., Таран М.Н., Польшин Э.В. Исследование окраски клиногумита - нового ювелирного камня. - Конституция и свойства минералов, 1977, №11, с. 36-41.
5. Буканов В.В., Платонов А.Н., Таран М.Н. Окраска ювелирных шпинелей из месторождения Кухилал. - Зап.Всесоюз. минер. об-ва, 1977, т.106, вып.5, с.565-571.
6. Вуйко В.И., Дунаева Г.В., Таран М.Н., Вишневский А.А. Количественное определение хрома в гранатах пиропового ряда по оптическим спектрам поглощения. - Мин.журн., 1985, т.7, №5, с.91-94.
7. Лицарев М.А., Платонов А.Н., Таран М.Н., Польшин Э.В. Фиолетовая шпинель Юго-Западного Памира. - В кн.: Драгоценные и цветные камни, М., Наука, 1980, с.199-210.
8. Платонов А.Н., Дорфман М.Д., Таран М.Н., Тарашан А.Н. Спектроскопическое исследование изумрудов из различных месторождений. - Конституция и свойства минералов, 1978, №12, с.112-115.
9. Платонов А.Н., Польшин Э.В., Таран М.Н. О формах

нахождения железа в бериллах. - ЗВМО, 1979, ч.108, вып.6, с.725-729.

10. Платонов А.Н., Таран М.Н., Мацюк С.С. Оптический спектр ионов Cr^{3+} в везувиане. - Мин. журнал, 1993, т.15, №3, с.55-59.

11. Платонов А.Н., Таран М.Н., Соболев Н.В., Мацюк С.С., Специус З.В. Оптические спектры поглощения и окраска природных образцов хромсодержащего дистена. - Минерал.журн., 1985, т.7, №3, с.22-30.

12. Платонов А.Н., Таран М.Н., Польшин Э.В., Минько О.Е. О природе окраски железосодержащих бериллов. - Изв. АН СССР. Сер.геол., 1979, №10, с.54-68.

13. Платонов А.Н., Шурига Т.Н., Гинзбург Т.Н., Польшин Э.В., Таран М.Н. О примере эволюции окраски бериллов в процессе формирования месторождения. - В кн.: Конституция и свойства минералов, 1979, №13, с.32-41.

14. Польшин Э.В., Платонов А.Н., Боруцкий Б.Е., Таран М.Н. и др. Новые данные о минералах группы эвдиалита. - Минерал.журн., 1987, т.9, №6, с.36-48.

15. Таран М.Н. Оптико-спектроскопическое исследование природных железосодержащих оливина, орто- и клинопироксенов в диапазоне температур 24-300°C. Энергия стабилизации кристаллическим полем и межпозиционное распределение ионов Fe^{2+} . - Мин.журн., 1993, т.15, №1, с.42-54.

16. Таран М.Н. Оптические спектры поглощения Cr^{3+} -содержащих минералов при давлениях до ~8 ГПа. - Мин.журн., 1993, т.15, №2, с.18-26.

17. Таран М.Н. Оптические спектры Cr^{3+} -содержащих минералов в диапазоне температур 77-797 К. - Мин.журн., 1993, т.

15, №4, с.46-53.

18. Таран М.Н., Кириллов С.П., Вишневский А.А. Оптические спектры и окраска шпинелей из карбонатных пород Верхнего Побужья. - Мин. сборник, 1988, №42, вып.2, с.7-11.

19. Таран М.Н., Кляхин В.А. Спектроскопическое и колориметрическое исследование гидротермальных искусственных изумрудов различного состава. - Зап. ВМО, 1990, №3, с.81-93.

20. Таран М.Н., Кляхин В.А. Оптические спектры ионов Cu^{2+} в синтетическом берилле. - Приклад. спектроскопия, 1990, т.53, №5, с.767-770.

21. Таран М.Н., Кляхин В.А., Платонов А.Н., Польшин Э.В., Индутный В.В. Оптические спектры природных и искусственных железосодержащих бериллов в диапазоне температур 77-297 К. - Кристаллография, 1989, т.34, №6, с.1470-1474.

22. Таран М.Н., Лебедев А.С., Платонов А.Н. Оптико-спектроскопическое изучение синтетических железосодержащих турмалинов. - Изв. АН СССР, 1990, т.26, №5, с.1025-1030.

23. Таран М.Н., Мацюк С.С., Бондарь Ю.В. Оптические спектры и состав оливина и шпинелида из палласитов Марьялахти и Eagle Station. - Геохимия, 1991, №4, с.573-582.

24. Таран М.Н., Платонов А.Н. Оптичні спектри поглинання вітаніту при кімнатній і низкій температурах. - Доп. АН УРСР, 1987, №5, с.12-15.

25. Таран М.Н., Платонов А.Н., Калінченко А.М. Дослідження природи забарвлення геліодорів із Забайкалля. - Доп. АН УРСР, сер.Б, 1978, №5, с.425-419.

26. Таран М.Н., Платонов А.Н., Польшин Э.В. Окраска кварцевых гранатов из месторождений СССР. - Конституция и свойства минералов, 1978, №12, с.88-103.

27. Таран М.Н., Платонов А.Н., Польшин Э.В., Мацюк С.С. Оптические спектры и окраска природных шпинелей состава $(Mg, Zп, Fe) (Al, Fe)_2O_3$. - Мин.журн., 1987, т.9, №2, с.3-15.
28. Шестопапов Д.И., Голубева Л.Ф., Таран М.Н., Хоменко В.М. Полосы поглощения железа и хрома в спектрах земных пироксенов: применение к дистанционному минералогическому анализу поверхности астероидов. - *Астрономич. вестник*, 1991, т.25, №4, с.442-452.
29. Platonov A.N., Langer K., Matsuk S.S., Taran M.N., Hu X. Fe-Ti charge-transfer in garnets from mantle eclogites. - *Eur. J. Miner.*, 1991, v.3, N1, p.19-26.
30. Pol'shin E.V., Platonov A.N., Borutzky B.E., Taran M.N., Rastsvetaeva R.K. Optical and mossbauer study of minerals of the eudialyte group. - *Phys. Chem. Minerals*, 1991, v.18, N2, p.117-125.
31. Taran M.N., Lebedev A.S., Platonov A.N. Optical absorption spectroscopy of syntetic tourmalines. - *Phys. Chem. Minerals*, 1993, v.20, N3, p.209-220.
32. Taran M.N., Platonov A.N. Optical absorption spectra of iron ions in vivianite. - *Phys. Chem. Minerals*, 1988, v.16, N3, p.304-310.
33. Platonov A.N., Taran M.N. Me-Me-interaction in dumortierite. - Seventh meeting of the European Union of Geosciences. Strasbourg, 1993, p.496-497.
34. Taran M.N. Optical spectroscopy investigation of natural olivine and pyroxenes in temperature range 24-300°C. Crystal field stabilization energy and site distribution of Fe ions. - Seventh meeting of the European Union of Geos-

ciences. Stransbourg, 1993, p.502.

35. Taran M.N. High-pressure and high-temperature optical absorption spectroscopy of transition metal ions bearing minerals. - 16th Gen.Meet. IMA. Pisa, 1994, p.403-404.

ТАРАН М.Н. Оптическая спектроскопия ионов переходных металлов в минералах при различных температурах и давлениях.

Кристаллохимические и термодинамические аспекты.

Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности - 04.00.20. - минералогия, кристаллография, Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев, 1994.

Защищено 44 научные работы, которые содержат результаты экспериментального исследования оптических спектров минералов, содержащих $3d$ -ионы и влияние на них температуры (T) и давления (P). Установлено, что P - и T -зависимости оптических спектров могут быть использованы для их интерпретации. T и P влияют на размеры и искаженность координационных полиэдров $3d$ -ионов, характер химической связи в них и особенности внутри- и междукристаллического распределения $3d$ -ионов в минералах.

Ключові слова:

мінерали, оптичні спектри, температура, тиск

Taran M.N. Optical spectroscopy of transition-metal ions in minerals at various temperatures and pressures. Crystal chemical and thermodynamical aspects.

Doctor degree dissertation on speciality 04.00.20 - mineralogy and crystallography, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, National Academy of Sciences of the Ukraine, Kiev, 1994.

44 scientific works on the results of experimental investigations of optical absorption spectra of $3d$ -ions bearing minerals and influence of temperature (T) and pressure (P) on the spectra are defended. It is stated that P - and T -

dependencies of optical spectra can be used for an interpretation of the later. T and P influence on dimension and distortion of coordination polyhedra of 3d-ions and chemical bond in them as well as on features of intra- and intercrystalline distribution of 3d-ions in minerals.

Key words:

Minerals, optical spectra, temperature, pressure

454490

AB 31.058