

549.08  
Т 19



М.М. ТАРАН

**ОПТИЧНА  
СПЕКТРОСКОПІЯ ІОНІВ  
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ  
У МІНЕРАЛАХ  
ЗА РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУР  
І ТИСКІВ**



НАЦІОНАЛЬНА  
АКАДЕМІЯ НАУК  
УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ,  
МІНЕРАЛОГІЇ ТА РУДОУТВОРЕННЯ  
і.м. М. П. СЕМЕНЕНКА

NATIONAL  
ACADEMY OF SCIENCES  
OF UKRAINE  
M. P. SEMENENKO INSTITUTE  
OF GEOCHEMISTRY, MINERALOGY  
AND ORE FORMATION

M. N. TARAN

**OPTICAL  
SPECTROSCOPY OF IONS  
OF TRANSITIONAL METALS  
OF MINERALS AT DIFFERENT  
TEMPERATURES  
AND PRESSURES:  
spectroscopic,  
crystal chemical  
and thermodynamic  
aspects**

---

*«SCIENTIFIC BOOK»  
PROJECT*

---

KYIV • NAUKOVA DUMKA • 2020

М. М. ТАРАН

**ОПТИЧНА  
СПЕКТРОСКОПІЯ ІОНІВ  
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ  
У МІНЕРАЛАХ  
ЗА РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУР  
І ТИСКІВ;  
спектроскопічні,  
кристалохімічні  
та термодинамічні  
аспекти**

---

*ПРОЄКТ  
«НАУКОВА КНИГА»*

---

КИЇВ • НАУКОВА ДУМКА • 2020

УДК 549.08

У монографії наведено результати багаторічних досліджень автора з експериментального вивчення оптичних спектрів мінералів та їх штучних аналогів, які містять іони перехідних металів ( $3d^N$  - іони) першого перехідного періоду, за різних температур і тисків. Досліджено вплив цих факторів на поведінку смуг поглинання різної природи: кристалічного поля, перенесення заряду типу метал-метал і обмінно-зв'язаних пар іонів перехідних металів з метою уточнення інтерпретації оптико-спектроскопічних даних, на характер хімічного зв'язку, симетрію і величину спотворення координаційних полієдрів, що містять  $3d^N$ -іони, на параметри взаємодії таких іонів у кристалічній структурі, вплив тиску і температури на властивості мінералів в умовах земних глибин тощо. Проаналізовано вплив температури і тиску на важливу термодинамічну характеристику породоутворювальних силікатів, що містять  $3d^N$ -іони, — енергію стабілізації кристалічним полем, і можливий вплив цих параметрів на характер внутрішньо- і міжкристалічного розподілу таких іонів у породоутворювальних мінералах. Наведено результати оптико-спектроскопічних досліджень за надвисоких тисків, зокрема, розглянуто феномен переходу іонів  $Fe^{2+}$  у низькоспіновий стан у сидериті, який, імовірно, відбувається в кристалічних матрицях за високих тисків і може суттєво впливати на фізичні характеристики порід нижньої мантії Землі.

Для спеціалістів у галузі спектроскопії твердого тіла взагалі і мінералів зокрема, мінералогів, петрологів, студентів і викладачів вищих навчальних закладів геологічного, фізичного і хімічного профілів.

**Рецензенти :**

доктор геолого-мінералогічних наук, професор *В. І. Павлишин*,  
доктор геолого-мінералогічних наук, професор *В. М. Квасниця*

*Рекомендовано до друку вченою радою  
Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка  
(протокол №5 від 22.07.2017 р.)*

**Видання здійснено за кошти Цільової комплексної програми  
«Створення та розвиток науково-видавничого комплексу  
НАН України»**

Науково-видавничий відділ медико-біологічної,  
хімічної та геологічної літератури

Редактор *О. І. Калашикова*

© М. М. Таран, 2020

© НВП «Видавництво “Наукова думка”  
НАН України», дизайн, 2020

ISBN 978-966-00-1733-7

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА .....	5
<b>Розділ 1. Типи смуг поглинання в оптичних спектрах мінералів, які містять іони перехідних металів .....</b>	<b>9</b>
1.1. Смуги електронних <i>dd</i> -переходів .....	9
1.2. Смуги перенесення заряду .....	14
1.3. Смуги обмінно-зв'язаних пар іонів перехідних металів .....	18
<b>Розділ 2. Вимірювання оптичних спектрів поглинання мінералів за різних температур і тисків.....</b>	<b>20</b>
<b>Розділ 3. Спектри Cr<sup>3+</sup>-вмісних мінералів і штучних кристалів за різних температур і тисків.....</b>	<b>26</b>
3.1. Температурна поведінка спектрів іонів тривалентного хрому .....	27
3.2. Барична поведінка спектрів іонів тривалентного хрому .....	63
<b>Розділ 4. Температурна і барична поведінка спектрів Fe- і Fe,Ti-вмісних мінералів.....</b>	<b>77</b>
4.1. Корунд .....	77
4.2. Шпінель.....	83
4.3. Гранати (альмандин і гранати альмандин-скіагітового складу) .....	105
4.4. Fe <sup>3+</sup> -вмісні демантоїд і епідот .....	121
4.5. Структурні модифікації (Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	131
4.6. Дюмортьєрит .....	168
4.7. Ставроліт .....	172
4.8. Піроксени .....	185
4.9. Амфіболи .....	201
4.10. Біотит .....	205
4.11. Турмалін .....	210
4.12. Кордієрит і секанінаїт .....	226
4.13. Берил.....	231
4.14. Хондродит і кліногуміт.....	236
4.15. Віваніт .....	240
4.16. Вплив температури і тиску на смуги перенесення заряду Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + Fe <sup>2+</sup> і Fe <sup>2+</sup> + Ti <sup>4+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + Ti <sup>3+</sup> .....	250
4.17. Вплив температури і тиску на смуги обмінно-зв'язаних пар іонів заліза Fe <sup>3+</sup> —Fe <sup>3+</sup> і Fe <sup>2+</sup> —Fe <sup>3+</sup> .....	256

Зміст

<b>Р о з д і л 5. Температурна і барична поведінка спектрів <math>\text{Co}^{2+}</math> у природних і штучних мінералах.....</b>	<b>257</b>
5.1. Природні $^{44}\text{Co}^{2+}$ -вмісні шпінель і ставроліт .....	257
5.2. Штучні $^{59}\text{Co}^{2+}$ -вмісні гранати.....	269
<b>Р о з д і л 6. Температурна і барична поведінка спектрів <math>\text{V}^{3+}</math> у природних і штучних мінералах.....</b>	<b>274</b>
6.1. Ванадієвмісні гранати .....	274
6.2. Штучні ванадієвмісні піроксени .....	278
<b>Р о з д і л 7. Барична поведінка спектрів <math>\text{Ni}^{2+}</math> у штучних піроксенах .....</b>	<b>285</b>
<b>Р о з д і л 8. Енергія стабілізації кристалічним полем .....</b>	<b>303</b>
8.1. Релаксація структури твердого розчину заміщення .....	306
8.2. ЕСКП іонів $\text{Cr}^{3+}$ .....	313
8.3. Внутрішньокристалічний розподіл $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ .....	324
8.4. Міжкристалічний розподіл $3d^N$ -іонів .....	331
<b>Р о з д і л 9. Спектри іонів перехідних металів за надвисоких тисків. Перехід іонів <math>\text{Fe}^{2+}</math> із високо- у низькоспіновий електронний стан у мінерала (на прикладі сидериту) .....</b>	<b>340</b>
9.1. Явище електронного переходу $3d^N$ -іонів з високо- у низькоспіновий стан .....	340
9.2. Сидерит $\text{FeCO}_3$ .....	344
9.3. Спектри іона $\text{Fe}^{2+}$ у сидериті за надвисоких тисків .....	347
9.4. Енергія дозволених за спіном смуг поглинання і модуль об'ємного стиснення $\text{Fe}^{2+}\text{O}_6$ -октаедра.....	350
9.5. Розщеплення дозволених за спіном смуг поглинання $\text{Fe}^{2+}$ .....	356
9.6. Заборонені за спіном смуги поглинання $\text{Fe}^{2+}$ .....	357
9.7. Інтенсивність електронних переходів .....	359
ДОДАТОК .....	362
SUMMARY .....	366
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....	369

# CONTENTS

<b>INTRODUCTION</b> .....	5
<b>P a r t 1. The types of optical absorption bands in spectra of transition metal ions-bearing minerals</b> .....	9
1.1. Bands of electronic <i>dd</i> -transitions.....	9
1.2. Charge-transfer bands .....	14
1.3. Exchange-coupled-pair bands of the transition metals ions .....	18
<b>P a r t 2. Measuring of optical absorption spectra of minerals at different temperatures and pressures</b> .....	20
<b>P a r t 3. Spectra of Cr<sup>3+</sup>-bearing minerals and synthetic crystals at different temperatures and pressures</b> .....	26
3.1. Temperature behavior of spectra of three valence chromium .....	27
3.2. Pressure behavior of spectra of three valence chromium .....	63
<b>P a r t 4. Temperature and pressure behaviors of Fe- and Fe,Ti-bearing minerals</b> .....	77
4.1. Corundum.....	77
4.2. Spinel.....	83
4.3. Garnets (almandine and garnets of almandine-skiagite composition) .....	105
4.4. Fe <sup>3+</sup> -bearing demantoid and epidote .....	121
4.5. Structural modifications of (Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	131
4.6. Dumortierite .....	168
4.7. Staurolite.....	172
4.8. Pyroxenes .....	185
4.9. Amphiboles .....	201
4.10. Biotite .....	205
4.11. Tourmaline .....	210
4.12. Cordierite and sekaninaite.....	226
4.13. Beryl .....	231
4.14. Chondrodite and clinohumite .....	236
4.15. Vivianite .....	240
4.16. Influence of temperature and pressure on charge-transfer bands of Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + Fe <sup>2+</sup> and Fe <sup>2+</sup> + Ti <sup>4+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + Ti <sup>3+</sup> .....	250
4.17. Influence of temperature and pressure on exchange-couple bands of iron ions Fe <sup>3+</sup> —Fe <sup>3+</sup> and Fe <sup>2+</sup> —Fe <sup>3+</sup> .....	256



## Contents

<b>P a r t 5. Temperature and pressure behavior of spectra of Co<sup>2+</sup> in natural and synthetic minerals</b> .....	257
5.1. Natural <sup>44</sup> Co <sup>2+</sup> -bearing spinel and staurolite .....	257
5.2. Synthetic <sup>59</sup> Co <sup>2+</sup> -bearing garnets .....	269
<b>P a r t 6. Temperature and pressure behavior of spectra of V<sup>3+</sup> in natural and synthetic minerals</b> .....	274
6.1. Vanadium-bearing garnets.....	274
6.2. Synthetic vanadium-bearing pyroxenes .....	278
<b>P a r t 7. Pressure behavior of spectra of Ni<sup>2+</sup> in synthetic pyroxenes</b> .....	285
<b>P a r t 8. Crystal field stabilization energy</b> .....	303
8.1. Relaxation of structure of substitutional solid solution.....	306
8.2. CFSE of Cr <sup>3+</sup> ions.....	313
8.3. Intercrystalline Fe <sup>2+</sup> , Mg distribution .....	324
8.4. Intracrystalline distribution of 3d <sup>N</sup> -ions.....	331
<b>P a r t 9. Spectra of transition metal ions at super-high pressures. Transition of Fe<sup>2+</sup>-ions from high- to low-spin electronic state in minerals (on example of siderite)</b> .....	340
9.1. Phenomenon of electronic transition of 3d <sup>N</sup> -ions from high- to low-spin state .....	340
9.2. Siderite FeCO <sub>3</sub> .....	344
9.3. Spectra of Fe <sup>2+</sup> -ions in siderite at super high pressures .....	347
9.4. Energy of the spin-allowed absorption bands and volume modulus of Fe <sup>2+</sup> O <sub>6</sub> -octahedron .....	350
9.5. Splitting of the spin-allowed absorption bands of Fe <sup>2+</sup> .....	356
9.6. Spin-forbidden absorption bands of Fe <sup>2+</sup> .....	357
9.7. Intensity of electronic transitions .....	359
APPENDIXS.....	362
SUMMARY .....	366
REFERENCES .....	369