

М.М. ТАРАН <sup>1</sup>, М. КОХ-МЮЛЛЕР <sup>2</sup>, Р. ВІРТ <sup>2</sup>,  
І. АБС-ВЮРМБАХ <sup>3</sup>, Д. РЕДЕР <sup>2</sup>, А. ГРЕШАКЕ <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, м. Київ, пр-т Акад. Палладіна, 34  
e-mail: taran@igmr.relc.com

<sup>2</sup> GeoForschungsZentrum, Sektion 4.1, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany  
e-mail: mkoch@gfz-potsdam.de

<sup>3</sup> Institute of Applied Geosciences, Technical University Berlin  
Ernst Reuter-Platz 1, D-10587 Berlin, Germany  
e-mail: irmgard.abs-wurmbach@tu-berlin.de

<sup>4</sup> Humboldt-Universität zu Berlin, Museum für Naturkunde  
D-10099 Berlin, Germany  
e-mail: ansgar.greshake@museum.hu-berlin.de

## СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ВИВЧЕННЯ ШТУЧНОГО І ПРИРОДНОГО РИНГВУДИТУ $\gamma$ -(Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

Штучний рингвудит  $\gamma$ -(Mg<sub>1-x</sub>, Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> з  $0,4 \leq x \leq 1,0$  і різнозабарвлені мікрочастинки природного рингвудиту в жилах ударного метаморфізму в шліфах двох хондритів 6S-типу вивчені методами рентгеноспектрально-го мікроаналізу, електронної мікроскопії та оптичної спектроскопії. Для трьох синтетичних зразків були отримані месбауерівські спектри. Останні складаються з двох квадрупольних дублетів, віднесених нами до <sup>VI</sup>Fe<sup>2+</sup> і <sup>VI</sup>Fe<sup>3+</sup>. Визначені зі спектрів відношення Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>total</sub> варіюють від 0,04 до 0,1. Оптичні спектри поглинання всіх вивчених синтетичних зразків якісно дуже подібні й пов'язані з наявністю іонів заліза, відрізняючись лише за інтенсивністю смуг поглинання. Вони складаються з інтенсивного короткохвильового краю і серії смуг різної інтенсивності й ширини. Три найбільш інтенсивні й широкі з них, із максимумами близько 8000, 11500 і 16400 см<sup>-1</sup>, віднесені до електронного dd-переходу <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> → <sup>5</sup>E<sub>g</sub> в <sup>VI</sup>Fe<sup>2+</sup> і переходу з перенесенням заряду (ППЗ) між різновалентними іонами заліза в суміжних октаедричних позиціях структури рингвудиту. Температурна поведінка цих смуг у цілому відповідає такій їх інтерпретації. Під дією високих тисків смуга ППЗ Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> швидко зменшується і повністю зникає при ~9 ГПа. Ми це пояснюємо наведеним гідростатичним стискуванням відновлення іонів Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> – ефект, уперше зафіксований методом оптичної спектроскопії. За аналогією з вирощеними зразками три широкі смуги поглинання в синьому природному рингвудиті ~8700, 12700 і 18000 см<sup>-1</sup> були віднесені до переходу <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> → <sup>5</sup>E<sub>g</sub> в <sup>VI</sup>Fe<sup>2+</sup> і ППЗ Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> між іонами заліза в суміжних октаедричних структурних позиціях. У спектрах безколірних рингвудитів спостерігається лише одна смуга поглинання близько 12000 см<sup>-1</sup>. Ми припускаємо, що такий рингвудит є оберненою (Fe, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-шпінеллю, а смуга зумовлена дозволеним за спіном електронним переходом <sup>5</sup>E → <sup>5</sup>T<sub>2</sub> в <sup>IV</sup>Fe<sup>2+</sup>. Ніякого склоподібного матеріалу в міжзерновому просторі, розсіювання світла на якому могло бути причиною забарвлення природного метеоритного рингвудиту, у вивчених зразках нами не встановлено.

**Вступ.** Рингвудит  $\gamma$ -(Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – високобарична поліморфна модифікація олівіну – розглянуто як найімовірнішу складову нижньої частини перехідної зони мантії Землі. Тому вивчення цього мінералу є важливим для розуміння і прогнозування геофізичних характеристик земних глибин. З цієї причини як природні, так і штучні рингвудити є об'єктом численних досліджень з часу відкриття цього мінералу Р.А. Вінсом зі співавторами ще в 1969 р. [1]. Проте серед багатьох публікацій, присвячених дослідженню ринг-

© М.М. ТАРАН,  
М. КОХ-МЮЛЛЕР,  
Р. ВІРТ, АБС-ВЮРМБАХ,  
Д. РЕДЕР, А. ГРЕШАКЕ,  
2008

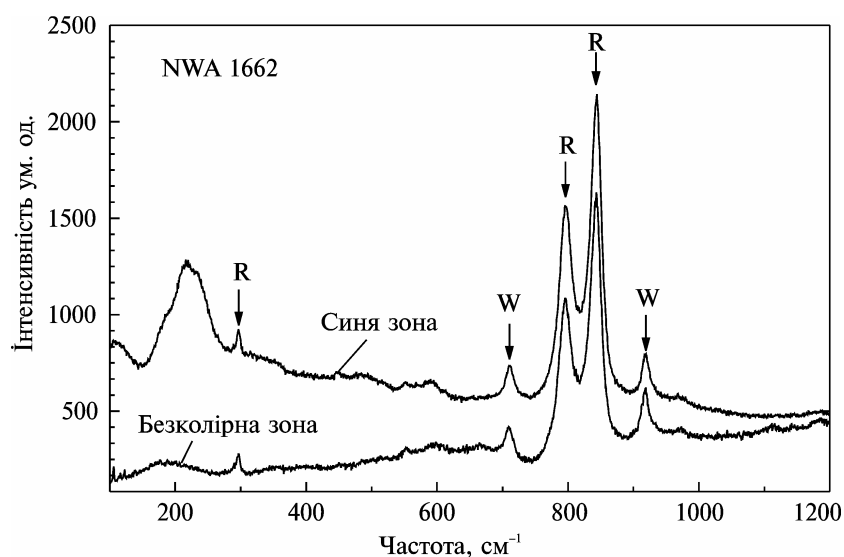
вудиту, можна знайти лише декілька статей з вивчення штучно вирощеного  $\gamma$ -(Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> різними спектроскопічними методами (оптична, FTIR чи месбауерівська спектроскопія) [2–7]. Водночас нам не відома жодна робота зі спектроскопічного вивчення рингвудиту природного походження<sup>1</sup>. Враховуючи викладене, ми провели оптико-спектроскопічне, месбауерівське, мікрозондове й електронно-мікроскопічне дослідження серії синтетичного рингвудиту складу (Mg<sub>1-x</sub>, Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (1,0 ≥ x ≥ ~0,5), а також зерен різнозабарвленого природного рингвудиту в шліфах двох звичайних хондритів типу S6. Основною метою роботи було з'ясування валентного стану і структурного положення іонів заліза, основного перехідного елемента в цьому мінералі. Як встановлено попередніми дослідженнями, наявність заліза суттєво впливає на кристалохімічні, фізичні, термодинамічні та інші властивості рингвудиту, починаючи із суттєвого зменшення тиску, за якого відбувається фазовий  $\alpha$ - $\gamma$ -перехід [2, 10–12], і закінчуючи впливом на радіаційне теплоперенесення [7], звукопровідні та пружні властивості цього мінералу [13] чи сейсмічні характеристики мантиї [14].

**Характеристика зразків. Штучний рингвудит.** Методика вирощування рингвудиту складу (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> з різним вмістом заліза (табл. 1) описана у публікації [15]. Стартовим матеріалом слугували стехіометричні суміші SiO<sub>2</sub>, MgO і FeO. Продукти синтезу являли собою чорну мікрокристалічну речовину з розміром окремих зерен до 0,2–0,5 мм і спресовану порошкоподібну масу зеленкуватого або синювато-зеленкуватого кольору. Методами рентгенівської дифракції і раманівської спектроскопії як мікрокристали, так і порошкоподібна фракція ідентифіковані як рингвудит.

**Природний (метеоритний) рингвудит.** Представлений мікрозернами у тонких шліфах (завтовшки ~12 мкм) двох звичайних хондритів NWA 1662 і NWA 463 типу L6 (ступінь ударного метаморфізму S6 [16]) із колекції Природничого музею в Гумбольдтівському університеті м. Берлін. Як і в більшості відомих випадків, згадані прозорі зерна розміром від 10 до 100 мкм спостерігаються як включення всередині або на периферії чорних непрозорих жил ударного метаморфізму, що пронизують матрицю метеориту, складену переважно макрокристалічними олівіну [1]. Колір рингвудиту від безколірного до густо-синього, майже непрозорого. Однорідно забарвлені зерна трапляються дуже рідко. В межах одного зерна колір може змінюватися від білого (безколірного) до синього або темно-синього. Інколи межа між такими колірними зонами дуже чітка, але найчастіше колір у зернах розподілений досить неоднорідно, у вигляді розмитих плям.

У процесі спостереження в поляризаційному мікроскопі в схрещених ніколях були вибрані декілька найбільших зерен рингвудиту для спектроскопічних досліджень. Їх візуальна ідентифікація додатково підтверджена методом раманівської спектроскопії. Для прикладу, на рис. 1 показано спектри зонального (чітко розділені біла і темно-синя зони) зерна рингвудиту, вибраного нами для оптико-спектроскопічного дослідження в шліфі метеориту NWA 1662 (зразок № 1, див. нижче). Характерно, що в усіх вивчених випадках матеріал зерен природного мінералу не є чистим: крім інтенсивних ліній самого рингвудиту (позначені на спектрах літерою R), завжди виявляли незначну концентрацію вадслеїту –  $\beta$ -модифікації (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, що в спектрах має вигляд відносно слабких ліній (позначені літерою W). Зауважимо, що співвідношення інтенсив-

<sup>1</sup> До недавнього часу природний рингвудит знаходили лише в жилах ударного метаморфізму в деяких типах метеоритів, які, як вважається, зазнали зіткнення один з одним у космічному просторі (напр. [1]). Однак, згідно з деякими публікаціями [8, 9], крайній залізистий член цього мінералу,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, знайдено у районі Ель-Хаско (Західна Іспанія).



**Рис. 1.** Раманівський спектр синьої і безколірної зон зонального зерна природного рингвудиту (зразок № 1) у шліфі звичайного L6-хондрита NWA 1662: літерами R і W позначені лінії, спричинені рингвудитовою і вадслеїтовою фазами відповідно. Широка структурована смуга на ділянці 225 см<sup>-1</sup> зумовлена склоподібною фазою, що виникла під час плавлення зразка лазерним променем

ностей ліній рингвудиту і вадслеїту в усіх вивчених зернах обох метеоритів (NWA 1662 і NWA 463) практично однакове.

**Методи дослідження.** Оптичні спектри поглинання вимірювали в діапазоні 370–1800 нм ( $\sim 27000\text{--}5555\text{ см}^{-1}$ ) за допомогою оригінального однопроменевого мікроспектрофотометра, зібраного на базі поляризаційного мікроскопа МИН-8 і оптичного монохроматора SpectraPro-275 зі змінними дифракційними ґратками. Як об'єктив і конденсор було використано пару ахроматичних об'єктивів Ultrafluars 10x. Дві високостабілізовані лампи, кварц-галогенна і ксенонова, обидві потужністю 70 Вт, були використані як джерела випромінювання в діапазонах 450–1000 і 330–450 нм відповідно. Два електронні фотопомножувачі (ФЭУ-79 і ФЭУ-82) використані як детектори випромінювання в діапазонах 330–730 і 730–1000 нм. Охолоджений за допомогою ефекту Пелт'є PbS-фотоопір використано як фотоприймач у діапазоні 1000–1800 нм. Для покращання співвідношення сигнал/шум у схему вимірювання були включені високостабілізований механічний переривач світлового потоку з частотою 300 Гц, вузькосмуговий підсилювач і синхронний детектор. Спектри поглинання вимірювали за однопроменевою схемою з кроком  $\Delta\lambda = 1, 2$  і 5 нм у діапазонах 330–450 нм, 450–1000 і 1000–1800 нм відповідно. Діаметр світлової плями в площині зразка не перевищував 100 мкм.

Зразки синтетичного рингвудиту для оптико-спектроскопічного і FTIR дослідження були приготовлені у вигляді тонких плівок завтовшки, залежно від вмісту заліза, від  $\sim 10$  до 2 мкм. Для цього візуально однорідні зерна, відібрані під бінокулярним мікроскопом, приклеювали епоксидною смолою до предметного скельця, шліфували і полірували, потім відклеювали, перевертали на  $180^\circ$  і знову приклеювали за допомогою епоксидної смоли до скельця і полірували з протилежного боку до отримання прозорої, рівномірно забарвленої плівки, придатної для оптико-спектроскопічного вивчення. Такі плівки штучного рингвудиту, закріплені епоксидним

клеєм на предметному скельці, були використані як зразки для оптико-спектро-скопичного дослідження за кім-натної температури й тиску. При цьому рефле-рентний промінь вимірювали на предметному скельці в безпосередній близько-сті до зразка.

Для вимірювання оптичних спектрів за різних температур і тисків, плівки рингвудиту зразків МА-62 і МА-68 (табл. 1) були відокремлені від скляної підкладки й очищені від залишків епоксидного клею за допомогою ацетону і етанолу. Спектри в умовах кімнатної температури і температури рідкого азо-ту (~297 і 77 К відповідно) вимірювали в діапазоні частот 27 000–10 000  $\text{см}^{-1}$  на плівці рингвудиту (зразок МА-68) за допомогою мініатюрного залитого оптичного криостата, прикріпленого на предметному столику мікроспектрофо-тометра. Зразок поміщали на прозору підкладку із високоякісного штучного лейкосапфіру, що забезпечувало високу теплопровідність між охолоджувачем криостата і зразком [17]. Для надійнішого термоконтакту зразок прикріплю-вали до лейкосапфірової підкладки, а останню – до охолоджувача криостата вакуумною змазкою. Вакуум у криостаті підтримували на рівні ~0,1 Па. Для запобігання запотівання зовнішніх поверхонь вікон криостата їх постійно обдували сухим повітрям.

Мініатюрну електропіч із електронним пристроєм, що контролював темпера-туру і забезпечував її стабільність на зразку  $\pm 5$  °С, кріпили до столика мік-роскопа. Високотемпературні оптико-спектроскопічні вимірювання проводили при 297, 397 і 497 К на плівці рингвудиту МА-62 завтовшки близько 10 мкм.

Оптико-спектроскопічні дослідження в умовах високих тисків були прове-дені в діапазоні 27000–10000  $\text{см}^{-1}$  на плівці рингвудиту МА-62 завтовшки бли-зько 10 мкм. Камера надвисокого тиску з алмазними ковадлами була викорис-тана для генерування гідростатичних тисків до 12 ГПа так, як це описано, наприклад, у статті [18].

Оптичні спектри дифузного розсіювання вимірювали на порошкоподібних зразках так, як це описано у статті [19].

Інфрачервоні спектри поглинання в діапазоні 11000–4000  $\text{см}^{-1}$  сканували за звичайних умов на спектрометрі Bruker IFS 66v FTIR. Розмір вимірваль-ної апертури був 50×50 мкм для синтетичних, 10 × 10 мкм – для природних зразків. В усіх випадках роздільна здатність дорівнювала 2 мкм. Кожен спектр являє собою усереднене з 256 сканувань.

За допомогою програми Origin 5.0 спектри перебудовували у вигляді залеж-ностей  $D = f(\nu)$ , де  $D$  – оптична густина ( $D = \lg(I_0/I)$ , де  $I_0$  – інтенсив-ність світлового пучка, що падає на зразок;  $I$  – інтенсивність світлового пучка, що пройшов через зразок);  $\nu$  – хвильове число.

**Таблиця 1. Характеристика вивченого синтетичного рингвудиту**

Номер зразка	Хімічний склад за даними мікрондодового аналізу	$P$ (ГПа) / $T$ (°С)	Фугітивність кисню	Товщина плівки, мкм	Колір плівки
МА-121	$(\text{Mg}_{0,61}\text{Fe}^{2+}_{0,38}\text{Fe}^{3+}_{0,02})_2 (\text{Si}_{0,97}\text{Fe}^{3+}_{0,03})\text{O}_4$	14/1000	MW	~10	Синій
МА-120	$(\text{Mg}_{0,60}\text{Fe}^{2+}_{0,39}\text{Fe}^{3+}_{0,02})_2 (\text{Si}_{0,99}\text{Fe}^{3+}_{0,01})\text{O}_4$	14/1000	NNO	~10	„
МА-68	$(\text{Mg}_{0,50} \text{Fe}_{0,50})_2\text{SiO}_4$	14/1000	IW	~10	Синьо-зелений
МА-62	$(\text{Mg}_{0,39} \text{Fe}_{0,61})_2\text{SiO}_4$	14/1000	IW	~10	Сірувато-зелений
МА-102	$(\text{Mg}_{0,28}\text{Fe}_{0,72})_2\text{SiO}_4$	14/1000	QFM	~10	Синювато-зелений
МА-56	$(\text{Mg}_{0,22}\text{Fe}_{0,78})_2\text{SiO}_4$	14/1200	IW	~5	Оливковий
МА-75	$(\text{Mg}_{0,03}\text{Fe}^{2+}_{0,92}\text{Fe}^{3+}_{0,05})_2 (\text{Si}_{0,95}\text{Fe}^{3+}_{0,05})\text{O}_4$	7/1100	no	~2	„

П р и м і т к а. Скорочення: F – фаяліт; I – залізо; M – магнетит; N – нікель; NO – оксид нікелю; Q – кварц; W – вюрстит.

Програма Peakfit 4.11 була використана для розкладання спектрів на компонентні криві. Головним обмеженням під час цієї процедури є досить суб'єктивний вибір форми інтенсивного короткохвильового краю поглинання, "хвіст" якого захоплював частину видимої, а інколи, і ІЧ-частини спектра. Це зазвичай спричинює певну невизначеність в енергії та інших параметрах компонентних гаусових кривих у різних зразках. Наш досвід показує, що з набору стандартних функцій у програмі Peakfit 4.11 найбільше підпадає для імітації короткохвильового краю поглинання комбінація гаусіани і лоренціани.

Месбауерівські  $^{57}\text{Fe}$ -спектри вимірювали за кімнатної температури з використанням джерела випромінювання  $^{57}\text{Co}$  в Rh. Принцип дії і конструкція спектрометра описані у статті [20]. Спектри накопичували за допомогою 1024-канального аналізатора. Швидкість калібрували відносно металевої фольги  $\alpha$ -заліза. Під час аналізу спектрів їх розкладали на лоренцеві криві.

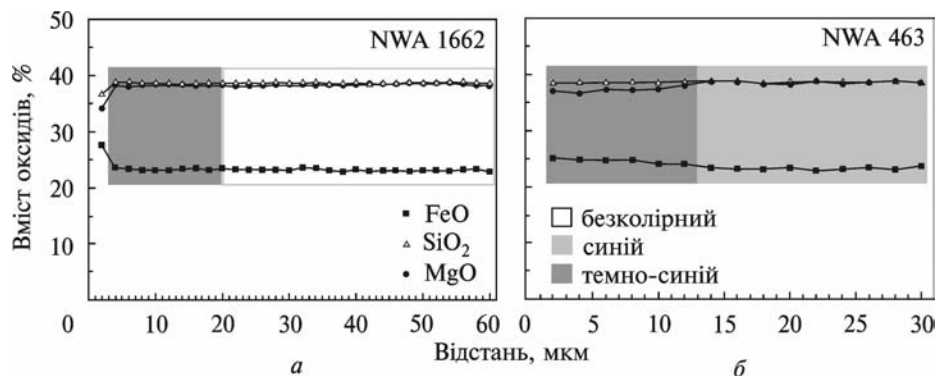
Електронно-мікроскопічне вивчення плівок рингвудиту проводили на просвічувальному електронному мікроскопі Tescan F20-XTwin так, як це описано в роботі [21].

Хімічний склад рингвудитів вивчено за допомогою електронного мікрозонда JEOL JXA-8500F. Як стандарти використовували природні й синтетичні фаяліт (Si, Fe), периклаз (Mg), родоніт (Mn), ортоклаз (Al), воластоніт (Ca), рутил (Ti), NiO (Ni) і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Cr).

**Результати. Хімічний склад.** Усереднені значення рентгеноспектрального мікроаналізу, визначені в 10 точках кожного вивченого зразка синтетичного рингвудиту, були перераховані на кристалохімічні формули з розрахунку на чотири атоми кисню (табл. 1). Крайній залізистий член MA-75, а також зразки MA-102, MA-120 і MA-121 були вирощені за підвищеної фугітивності кисню і мають містити  $\text{Fe}^{3+}$ . Для того щоб оцінити вміст  $\text{Fe}^{3+}$ , було перераховано мікрозондові аналізи з підвищенням концентрації  $\text{Fe}^{3+}$  за рахунок  $\text{Fe}^{2+}$  так, щоб сума катіонів дорівнювала 3,00. Однак, як видно з табл. 1, тільки для двох останніх зразків, а також для зразка MA-75, вирощеного без буферу, перерахунок дає певний вміст  $\text{Fe}^{3+}$ . Оскільки під час синтезу до вихідної суміші оксидів додавали деяку кількість води (для зразка MA-121, наприклад, близько 1500 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ), то обчислений вміст  $\text{Fe}^{3+}$  може бути злегка завищений через наявність деякої концентрації вакансій. Детальніші дані щодо хімічного складу вивчених штучних рингвудитів наведено у статті [15].

Згідно з результатами мікрозондового аналізу, осереднені кристалохімічні формули двох зональних зерен природного рингвудиту – безколірного-синього і синього-темно-синього (№ 1 і 2), вибраних нами для оптико-спектроскопічного і FTIR-дослідження, дуже близькі один до одного:  $(\text{Mg}_{0,741}\text{Fe}_{0,251})_2\text{Si}_{1,002}\text{O}_4$  і  $(\text{Mg}_{0,737}\text{Fe}_{0,258})_2\text{Si}_{1,003}\text{O}_4$  відповідно.<sup>2</sup> Крім трьох головних оксидів – MgO, FeO та  $\text{SiO}_2$  – в обох зразках зафіксована також масова частка MnO ( $\approx 0,37\%$ ), NiO ( $\approx 0,04\%$ ) і CaO ( $\approx 0,02\%$ ). Концентрації  $\text{TiO}_2$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  нижчі за мінімальний рівень. Зауважимо, що у безколірному-синьому зональному зерні № 1 скановані профілі трьох головних компонентів MgO, FeO та  $\text{SiO}_2$  вказують на практичну гомогенність хімічного складу незалежно від розподілу кольору (рис. 2, а), тоді як у синьому-темно-синьому зональному зразку № 2 (рис. 2, б) у темно-синій зоні незначно підвищена концентрація FeO за рахунок MgO. Те саме видно і на картах розподілу елементів у зерні № 2 (не показані): в темно-синій зоні концентрація FeO трохи вища, ніж у синій, а розподіл MgO, як і очікували, має протилежну тенденцію. Розподіл же  $\text{SiO}_2$  є суто однорідним.

<sup>2</sup> За хімічним складом кожне з цих зерен практично ідентичне олівіну, що утворює матрицю відповідного метеорита. Ця обставина характерна для всіх вивчених на цей час хондритів S6-типу [22].

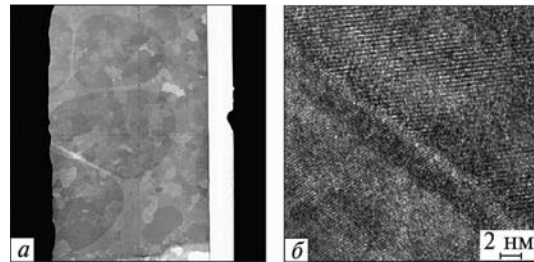


**Рис. 2.** Профілі концентрацій MgO, FeO і SiO $_2$  за даними мікрозондового аналізу, скановані через обидві зони подвійно забарвлених зональних зерен рингвудиту в шліфах L6-хондритів:

а – NWA 1662 (зразок № 1); б – NWA 463 (зразок № 2). Перша точка в а знаходиться близько від межі зерна, тому, найімовірніше, отримане в ній значення є середнім між матеріалом рингвудитового зерна і матеріалом чорного непрозорого матеріалу жили ударного метаморфізму, в якій це зерно знаходиться. З цієї причини перша точка явно “випадає” із профілю

**Рис. 3.** Електронно-мікроскопічне вивчення рингвудиту:

а – зображення тонкої плівки, вирізаної із зонального зерна природного рингвудиту через безколірну і темно-синю зону; б – зображення межі між двома мікрозернами в темно-синій зоні цього самого зерна



**Електронно-мікроскопічне вивчення.** Зображення плівки рингвудиту, отримане в режимі кільцевого темного поля, показує, що вона складається з окремих мікрозерен розміром від 500 нм до кількох мікрометрів. Кривизна меж зерен засвідчує, що вони сформувалися в процесі росту. Плівка була вирізана із зонального безколірного-темно-синього зерна рингвудиту через обидві зони. Однак ніякої різниці в мікроструктурі зерен між цими різнобарвленими зонами зерна рингвудиту (рис. 3, а) не спостерігається. Із зображення, отриманого за більшого збільшення (рис. 3, б), видно, що два суміжні зерна знаходяться в безпосередньому контакті і не містять між собою інших фаз. Порівняння ELL-спектрів на ділянці краю поглинання Fe L $_{3,2}$  природного рингвудиту NWA 463 і штучного рингвудиту MA-68 не виявило жодної різниці між двома зразками.

**Месбауерівські спектри.** Месбауерівський спектр штучного рингвудиту MA-68 (рис. 4) дуже подібний до спектрів двох інших вивчених зразків – MA-62 і MA-121. В усіх трьох зразках поглинання, зумовлене наявністю Fe $^{2+}$ , домінує і становить, відповідно, близько 96, 94 і 90 % загальної величини (табл. 2). Загальна величина поглинання дорівнює приблизно 3 % для всіх трьох зразків, тоді як поглинання, зумовлене наявністю Fe $^{3+}$ , становить менше 0,1 %. Щоб запобігти повному перекриванню таких слабких квадрупольних дублетів, зумовлених Fe $^{2+}$  і Fe $^{3+}$ , під час розкладання півширина ліній Fe $^{3+}$  для MA-62 і MA-121 була фіксованою (0,35 мм/с, табл. 2). Для порівняння одне розкладання для зразка MA-68 з найбільшим загальним поглинанням було проведено без такої фіксації. Величини ізомерного зсуву (IS) і квадрупольного розщеплення (QS)

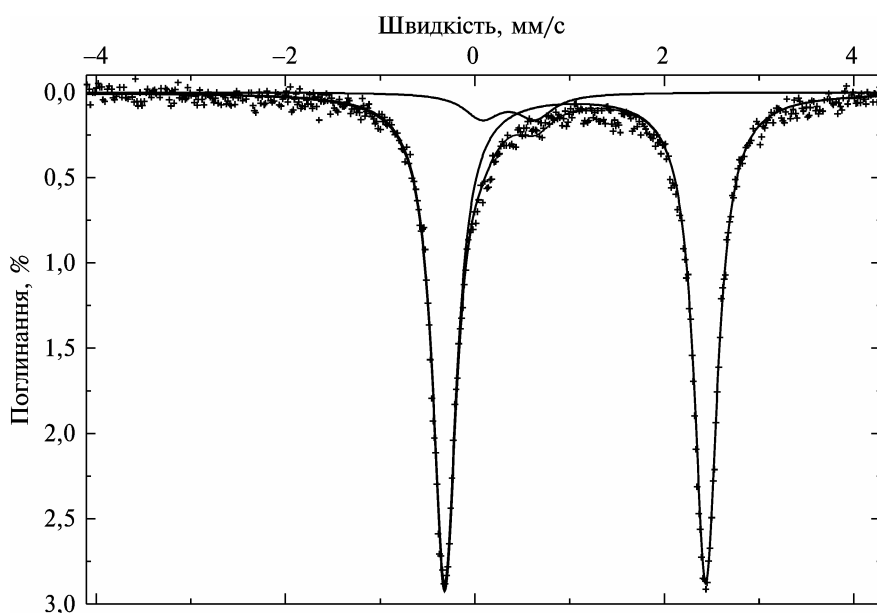


Рис. 4. Мессбауерівський спектр синтетичного рингвудиту (зразок MA-62, див. табл. 1). Два квадрупольні дублети – головний з  $IS \approx 1,06$  і  $QS \approx 2,76$  мм/с і підпорядкований з  $IS \approx 0,25$  і  $QS \approx 0,38$  – зумовлені  $^{VI}Fe^{2+}$  і  $^{VI}Fe^{3+}$  відповідно. Розраховане співвідношення інтегральної інтенсивності двох дублетів  $Fe^{3+}/Fe_{заг} = 0,058$

знаходяться в межах статистичної похибки ( $3\sigma$ ) для всіх трьох зразків. Як і очікували для даних умов синтезу (див. табл. 1), вміст  $Fe^{3+}$  в зразку MA-121 вищий, ніж у зразках MA-62 і MA-68. Незважаючи на те що під час перерахунків результатів мікрозондового аналізу отримано наявність  $Fe^{3+}$  як в октаедричних, так і в тетраедричних позиціях структури (див. табл. 1), ми розглядаємо значення  $IS$  і  $QS$  для  $Fe^{3+}$  як такі, що вказують на наявність іонів окисного заліза виключно в октаедричній координації, причому ці значення такі самі, як і в публікації [23]. Звичайно, при цьому не можна однозначно стверджувати, що якась частка  $Fe^{3+}$  не входить і в тетраедричну координацію. У результаті перерахунку кристалохімічних формул з урахуванням даних мікрозонда і мессбауерівської спектроскопії і нехтуванням рівновагою валентного стану заліза отримано: для зразка MA-68 ( $Fe^{3+}/Fe_{заг} = 0,04$ ) –  $(Mg_{0,50}Fe^{2+}_{0,48}Fe^{3+}_{0,02})_2Si_{0,99}O_4$ ; MA-62 ( $Fe^{3+}/Fe_{заг} = 0,06$ ) –  $(Mg_{0,39}Fe^{2+}_{0,57}Fe^{3+}_{0,03})_2Si_{0,98}O_4$ ; MA-121 ( $Fe^{3+}/Fe_{заг} = 0,1$ ) –  $(Mg_{0,60}Fe^{2+}_{0,37}Fe^{3+}_{0,04})_2Si_{0,97}O_4$ . При цьому співвідношення  $Fe^{3+}/Fe_{заг}$  має такий са-

Таблиця 2. Результати розкладення мессбауерівських спектрів рингвудиту

Номер зразка	Exp/cal c	$Fe^{2+}$				$Fe^{3+}$			
		IS, мм/с	QS, мм/с	FWHM, мм/с	Площа, %	IS, мм/с	QS, мм/с	FWHM, мм/с	Площа, %
MA-68	1,004	1,05	2,78	0,29	96,0	0,14(2)	0,43(4)	0,31(5)	4,0
MA-68	1,003	1,05	2,78	0,29	95,9	0,14(3)	0,43(4)	<b>0,35</b>	4,1
MA-62	1,017	1,06	2,76	0,31	94,2	0,25(2)	0,38(2)	<b>0,35</b>	5,8
MA-121	1,024	1,07	2,78	0,27	90,0	0,25(2)	0,40(3)	<b>0,35</b>	10,0

П р и м і т к а.  $IS$  – ізомерний зсув;  $QS$  – квадрупольне розщеплення;  $FWHM$  – напівширина (повна ширина на половині висоти). Калібровано відносно металічного  $\alpha$ -заліза. Напівжирним шрифтом виділено фіксовану величину. Похибка в  $1\sigma$ :  $Fe^{2+}$ -параметри – менше одиниці в останньому знаку;  $Fe^{3+}$ -параметри залежать від фіксованої величини  $FWHM$ .

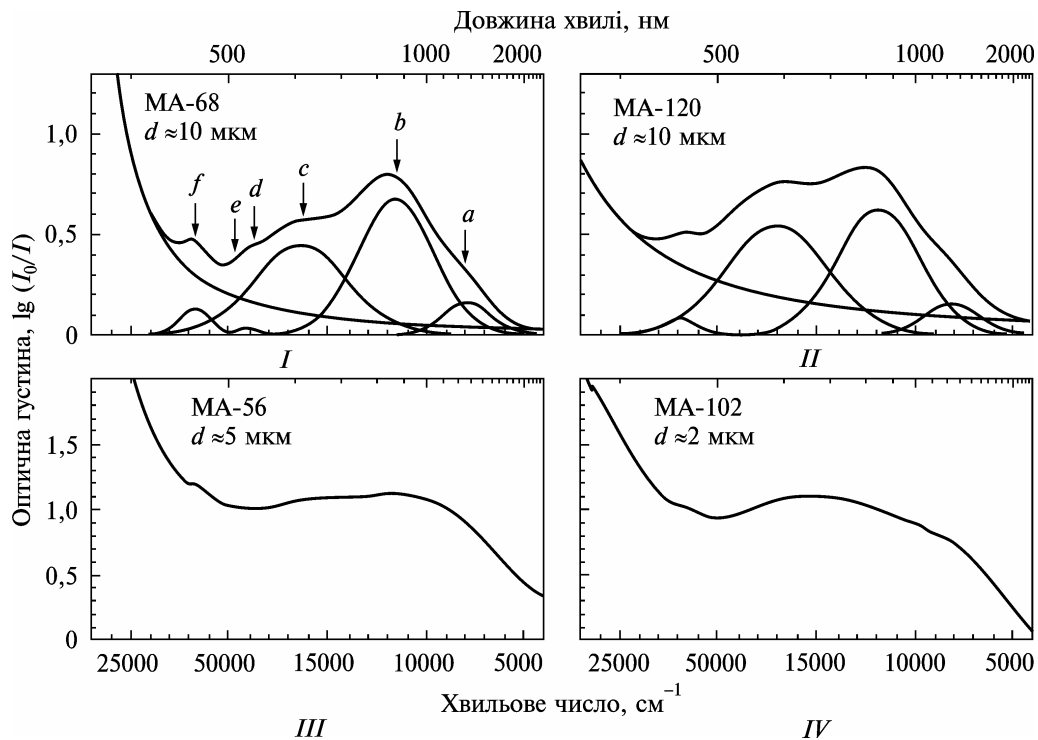


Рис. 5. Оптичні спектри поглинання тонких плівок чотирьох синтетичних зразків рингвудиту різного складу (див. табл. 1).

Для зразків MA-68 (I) і MA-120 (II) наведені також результати розкладення на компонентні криві. Три широкі смуги поглинання *a*, *b* і *c* і три слабші вузькі лінії *d*, *e* і *f*, що чітко проявляються у висхідних спектрах, разом з інтенсивним краєм короткохвильового поглинання (комбінація гаусової і лоренцевої кривих), задовільно апроксимують експериментальну криву поглинання. У спектрах частково окисненого рингвудиту (зразок MA-102, рис. 5, IV) перевага смуги *c* над смугами *a* і *b* зумовлює широкий асиметричний результуючий профіль з нечітко вираженим максимумом у межах 15000  $\text{cm}^{-1}$ .

мий діапазон, як і для синтетичних  $\gamma$ -Fe $_2$ SiO $_4$  та  $\gamma$ -(Mg, Fe) $_2$ SiO $_4$ , визначених із месбауерівських спектрів у статтях [7, 23]. Відзначимо, однак, ще раз, що, на відміну від месбауерівських спектрів, перерахунки мікрозондових аналізів дають деякий вміст Fe $^{3+}$  тільки в зразках MA-121 і MA-75. Зауважимо також, що, незважаючи на результати оптико-спектроскопічних досліджень (див. нижче), у наших зразках метод Месбауера не фіксує жодних змішановалентних переходів. Це спостереження відрізняється від висновків публікації [6], де слабке поглинання з IS = 0,61 мм/с і QS = 0,85 мм/с приписане швидким переходам між Fe $^{2+}$  і Fe $^{3+}$ . Однак ми не бачимо підтвердження, що такі процеси відбувались у вивчених нами зразках.

**Оптичні спектри поглинання. Штучні рингвудити.** Оптичні спектри поглинання всіх вивчених нами зразків штучного рингвудиту досить подібні. На рис. 5 репрезентативні спектри чотирьох зразків показано разом із результатами розкладення на компонентні криві перших двох. Спектри складаються з дуже інтенсивного короткохвильового краю поглинання і серії накладених на них смуг поглинання від *a* до *f* різних інтенсивності та ширини. Характеристики компонентних гаусіан, отриманих під час розкладення спектра зразка MA-68, наведено в табл. 3. Очевидно, що як короткохвильовий край, так і смуги поглинання *a* – *f* суттєво зростають зі збільшенням концентрації заліза, хоча перший при цьому зростає набагато швидше, ніж останні. Так, у спектрі зразка MA-56



Таблиця 3. Результати розкладення на компоненти оптичного спектра поглинання синтетичного рингвудиту (зразок МА-68), виміряного в діапазоні 27000–4000 см<sup>-1</sup> за кімнатних умов (див. рис. 5, I)

Смуга	Енергія, см <sup>-1</sup>	Лінійна інтенсивність, lg(I <sub>0</sub> /I)	Лінійний коефіцієнт поглинання 1/d lgI <sub>0</sub> /I, см <sup>-1</sup>	FWHM, см <sup>-1</sup>
a	7 900	0,159	159	2904
b	11 530	0,677	677	4535
c	16 384	0,442	442	5615
d	19 142	0,036	36	1200
e	19 854	0,002	2	538
f	21 738	0,127	127	1819

П р и м і т к а. Тут і в табл. 4 I<sub>0</sub> і I – інтенсивність пучка світла, що впав на зразок і пройшов крізь нього відповідно; d – товщина зразка, см<sup>-1</sup>; FWHM – повна ширина смуги на половині її висоти.

(x = 0,780), виміряному на тонкій плівці завтовшки близько 5 мкм (рис. 5, III), смуги a – f проявляються у вигляді слабкоструктурованого плеча поглинання, тоді як у спектрах зразків МА-68 і МА-121 зі значно меншим вмістом заліза (x = 0,5 і 0,4 відповідно) ці смуги набагато чіткіші (рис. 5, I, II). У спектрі крайнього залізного члена зразка МА-75 (на рис. 5 не показано), виміряному на дуже тонкій плівці (~2 мкм), ці смуги проявляються у вигляді широкого, практично безструктурного плеча на фоні дуже інтенсивного краю поглинання, що відтинає значну частину видимого діапазону спектра. В комбінації короткохвильовий край і накладені на нього смуги поглинання a–f спричиняють різноманітне (синє, синьо-зелене, сірувато-зелене, оливкове та ін.) забарвлення вивчених тонких плівок синтетичних рингвудитів.

Як видно на рис. 5, від зразка до зразка спостерігається суттєва відмінність співвідношення інтенсивностей смуги c та смуг a і b. Загалом смуга c значно інтенсивніша у тих зразках, що були вирощені в умовах підвищеної фугітивності кисню, а значить, і з підвищеним вмістом Fe<sup>3+</sup>, таких як зразки МА-102, МА-120 чи МА-121. Зазначимо, що у зразку МА-121 підвищений вміст Fe<sup>3+</sup> зафіксовано і за даними месбауерівської спектроскопії (див. табл. 2). Крім того, дифузні спектри відбиття (не показані), виміряні на порошкоподібній частині продуктів синтезу (див. "Характеристика зразків"), дуже нагадують відповідні спектри поглинання і складаються з інтенсивного короткохвильового краю з накладеними на нього, слабковираженою смугою f і широким, майже безструктурним плечем поглинання, сформованим смугами a, b і c, що сильно перекриваються.

Спектри двох зразків рингвудиту (МА-68 і МА-62), виміряні в діапазоні 27000–10000 см<sup>-1</sup> за різних температур, показано на рис. 6. Як видно, із зниженням температури від 297 до ~77 К смуга c суттєво зростає за інтенсивністю, тоді як смуги a і b залишаються майже незмінними (рис. 6, I); край поглинання зміщується в бік вищих енергій і помітно змінює свою форму<sup>3</sup>. Смуги d, e і f злегка звужуються і тому стають чіткішими, хоча суттєво і не змінюються за інтенсивністю. Зазначимо, що під дією всіх цих ефектів колір тонкої плівки зразка МА-68 під час охолодження змінювався з синьвато-зеленого до синього.

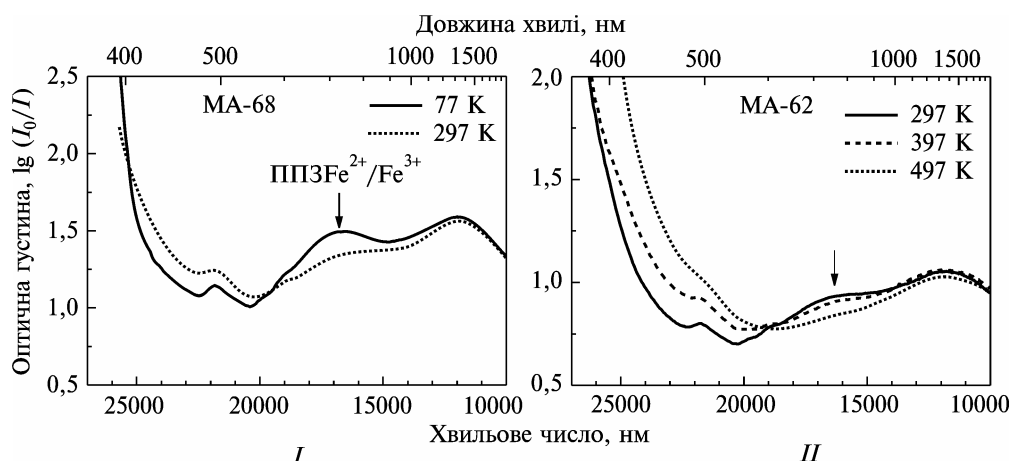
<sup>3</sup> Треба мати на увазі, що під час низькотемпературних вимірювань контакт зразка з прозорою сапфіровою підкладкою здійснюють за допомогою тонкого шару вакуумного мастила. Останнє може додавати свій власний ефект у температурну залежність поглинання, особливо на короткохвильовій ділянці спектра.

З підвищенням температури від кімнатної (297 К) до 497 К всі вищезазначені тенденції зберігаються: істотно збільшується інтенсивність краю поглинання, що проявляється у його зміщенні в бік нижчих енергій (рис. 6, II), внаслідок чого колір зразка поступово змінювався від сірувато-зеленого за кімнатної температури до зеленувато-бурого при 497 К. Температурна залежність смуг *a* і *b* залишається дуже слабкою. Вони майже не змінюються за інтенсивністю й енергією, особливо, якщо порівнювати зі смугою *c*, що помітно ослаблюється і майже зникає в температурному інтервалі від 397 до 497 К. Три слабкі лінії поглинання *d*, *e* і *f* не проявляють скільки-небудь значної температурної залежності. В межах точності експерименту з підвищенням температури вони майже не змінюються за енергією, лише розширюються і, таким чином, стають менш чіткими на фоні зростаючого короткохвильового краю поглинання, так що при 497 К смуг *d* і *e* майже не видно.

Спектри поглинання рингвудиту за високих тисків показано на рис. 7. Із збільшенням тиску інтенсивність короткохвильового краю зростає, що проявляється в його постійному зміщенні в бік менших енергій. На відміну від краю поглинання, смуги *a* і *b* ослаблюються. Крім того, вони суттєво зміщуються в короткохвильову область, а їх результуюча форма зі збільшенням тиску стає вужчою і більш симетричною. Смуга *c* поступово ослаблюється і практично зникає близько 9 ГПа, тоді як слабші смуги *d*, *e* і *f* явно зростають за інтенсивністю і стають чіткішими, хоча їх енергія залишається майже незмінною. Важливо зазначити, що всі ці зміни в спектрі поглинання є цілком зворотними без будь-якого видимого гістерезису.

**Природний рингвудит.** Декілька різнозбарвлених зерен природного рингвудиту були вивчені методом оптичної спектроскопії. При цьому ми розрізняємо два різні типи спектра: один представлений спектрами синього рингвудиту, незалежно від інтенсивності їх забарвлення, а другий – безколірного. Обидва типи можуть бути отримані як на однорідно забарвлених кристалах, так і на різнозбарвлених зонах одного і того ж кристалу.

Для прикладу, спектри поглинання, виміряні на різнозбарвлених зонах зерен рингвудиту (безколірній-синій і синій-темно-синій) у шліфах метеоритів NWA 1662 (№ 1, див. "Характеристика зразків") і NWA 463 (№ 2), показу-



**Рис. 6.** Оптичні спектри поглинання рингвудиту зразків MA-68 (I) і MA-62 (II) за різних температур.

Інтенсивність смуги *c* (позначена як  $3PP3Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) вказує на сильну залежність від температури, на відміну від смуги *b*, що майже не змінюється

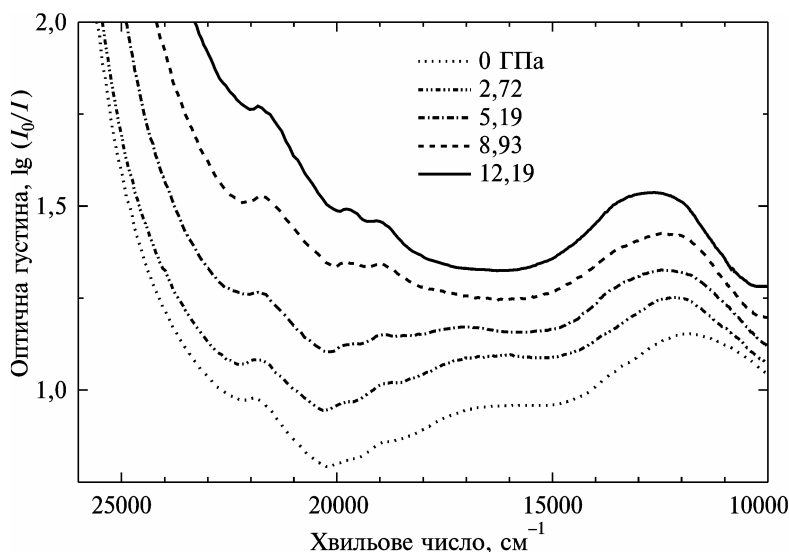


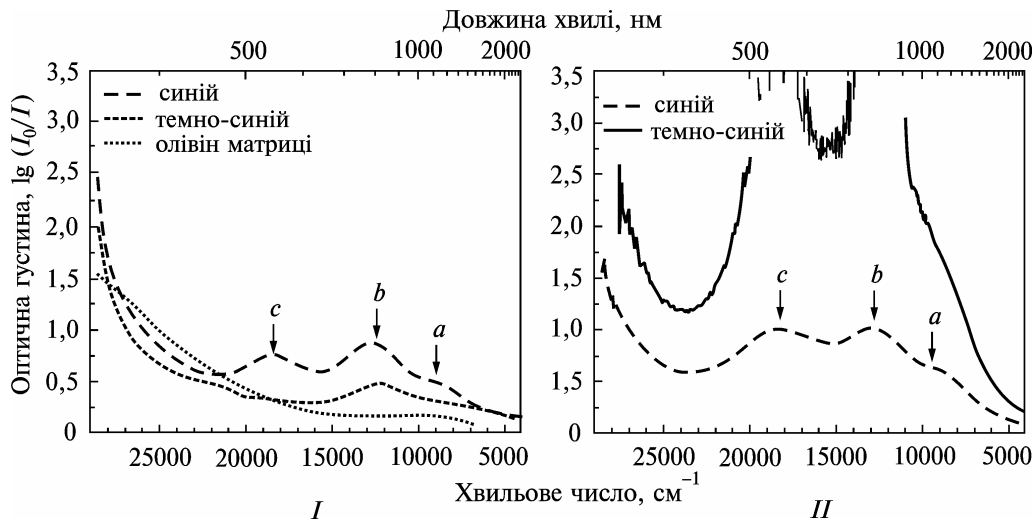
Рис. 7. Оптичний спектр поглинання рингвудиту (зразок МА-62) за різних тисків

ні на рис. 8, I і II, разом із неполяризованим спектром зерна світло-жовтого олівину матриці (рис. 8, I). Як видно, спектри синіх зон досить подібні для обох зерен, а спектр темно-синьої зони відрізняється від них лише кількісно, тобто більшою інтенсивністю смуг поглинання, що спостерігаються. Відзначимо також, що через сильне поглинання, часто інтенсивніше за 3,0 (рис. 8, II), у спектрі є сильні шуми. Втім у ньому чітко проявляються три основні смуги поглинання, *a*, *b* і *c*, приблизно за тих самих енергій, що і в спектрах синього рингвудиту.

Спектр безколірного рингвудиту (рис. 8, I) представлений одиначною, накладеною на короткохвильовий край поглинання широкою смугою поглинання з максимумом близько  $12000 \text{ cm}^{-1}$ , тобто за дещо меншої енергії, ніж смуга *b* у спектрах синього рингвудиту. Зазначимо, що згадані вище смуги поглинання в спектрах як безколірних, так і синіх і, особливо, темно-синіх зразків на кілька порядків перевищують за інтенсивністю смугу дозволених за спіном електронних *dd*-переходів в олівині, що складає матрицю метеорита і має практично такий самий склад, як і рингвудит. Як видно з рис. 8, I, дозволена за спіном смуга поглинання проявляється у спектрі олівину як дуже слабка особливість в області близько  $9500 \text{ cm}^{-1}$  на фоні інтенсивного короткохвильового краю поглинання, що сягає ближньої ІЧ-області і зумовлює жовтувате забарвлення зерен матричного олівину в шліфах.

**Обговорення результатів. Штучний рингвудит.** Ми виходимо з того, що всі спектроскопічні особливості в оптичних спектрах поглинання зразків синтетичних рингвудитів (див. рис. 5) зумовлені наявністю заліза, оскільки інтенсивність їх усіх, як краю поглинання, так і смуг *a-f*, прямо корелює з вмістом заліза. Відзначимо також, що за результатами електронної мікроскопії жодного іншого матеріалу, зокрема аморфної фази, крім власне рингвудиту, в міжзерновому просторі зразків штучного рингвудиту не встановлено.

Веручи до уваги, що за даними мікрозондового аналізу і месбауерівської спектроскопії від 90 до 96 % загального вмісту заліза складають іони  $\text{Fe}^{2+}$  (див. табл. 1, 2), доцільно припустити, що короткохвильовий край поглинання



**Рис. 8.** Оптичні спектри поглинання різнозабарвлених зон у зональних кристалах природного рингвудиту:

*I* – безколірний–синій (зразок № 1) у шліфі L6-хондрита NWA 1662; для порівняння показано спектр зерна світло-жовтого олівіну в матриці метеорита практично того самого хімічного складу, що і рингвудит; *II* – зональне (темно-синє і синє) зерно в шліфі L6-хондрита NWA 463 (зразок № 2)

в спектрах рингвудиту (див. рис. 5) зумовлений переважно УФ-смугами перенесення заряду  $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ , довгохвильовий “хвіст” яких частково перекриває видиму частину спектра. Зсув краю в бік менших енергій з підвищенням температури відповідає такій інтерпретації, оскільки це є досить типовим для багатьох залізовмісних мінералів (див., наприклад [24]). Та обставина, що його інтенсивність зростає із збільшенням вмісту заліза швидше, ніж інтенсивність смуг *a–f*, може засвідчувати, що зі збільшенням вмісту заліза смуги перенесення заряду не лише зростають за інтенсивністю, а, ймовірно, і зменшуються за енергією.

За шириною і співвідношенням інтенсивностей широкі смуги *a–c* на рис. 5 дуже нагадують смуги  $\sim 8680$ ,  $\sim 12270$  та  $\sim 17480$   $\text{cm}^{-1}$  відповідно, які Кеплер і Сміт [7] спостерігали в спектрі зразка штучного рингвудиту SZ0107, і, як можна припустити, мають таку саму природу, тобто зумовлені дозволенними за спіном електронними переходами  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  в іонах  ${}^{\text{VI}}Fe^{2+}$ , що підсилені обмінною взаємодією з іонами  $Fe^{3+}$  (смуги *a* і *b*) та переходами з перенесенням заряду (ППЗ)  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  (смуга *c*)<sup>4</sup>. На користь такої інтерпретації свідчить спостереження, що співвідношення інтенсивностей смуг *a–c* явно різне в різних зразках (див. “Результати”, а також рис. 5), що однозначно вказує на те, що вони належать щонайменше до двох різних центрів. Спектри окисненого рингвудиту (зразки MA-120 і, особливо, MA-102, див. рис. 5, *II*, *III*) свідчать на користь віднесення смуги *c* до ППЗ  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Дійсно, в їх спектрах смуга *c* явно домінує над смугами *a* і *b*, на відміну від неокиснених зразків MA-62 і MA-68, де спостерігається протилежна ситуація. Це однозначно вказує на те, що інтенсивність смуги *c* пов’язана з концентрацією  $Fe^{3+}$ , а беручи до уваги її енергію і ширину (див. табл. 3), строго свідчить на користь приписування її до ППЗ  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Однак, як показано нижче, така інтерпрета-

<sup>4</sup> У наших зразках енергії цих трьох смуг поглинання (*a–c*) значно нижчі (див. табл. 3), ніж у спектрі рингвудиту, вивченого Кеплером і Смітом [7]. Цю різницю можна пояснити концентраційним зсувом смуг поглинання (див., наприклад [25]), оскільки вміст заліза у зразку MA-68 рингвудиту майже вп’ятеро вищий, ніж в останньому.

ція смуг а-с дещо не узгоджується з їх температурною залежністю і їх поведінкою під дією тиску. Іншою особливістю цих смуг, що привертає увагу, є співвідношення їх інтенсивностей. За результатами розкладення на компоненти в спектрі зразка МА-68 таке співвідношення для смуг а-с становить 1:4,3:2,8 (див. табл. 3), що близько до того, що Кеплер і Сміт спостерігали в спектрі свого зразка рингвудиту – 1:4,5:2,6 [7], хоча наш зразок і містить більше заліза. Для зразка МА-120 рингвудиту (див. рис. 5, II) розкладення дає дещо інше співвідношення лінійних інтенсивностей для смуг а, b і, особливо, с, а саме 1:4,1:3,5, за енергій і на півширинах компонент, близьких до таких у зразку МА-68 (див. рис. 5, I, II).

Інтенсивність і ширина трьох інших смуг поглинання, d-f, набагато менші, ніж для смуг а-с (див. табл. 3). Найімовірніше, вони зумовлені забороненими за спіном електронними переходами іонів  $^{VI}Fe^{2+}$ . Судячи з діаграми Та-набе-Сугано для електронної d<sup>6</sup>-конфігурації [25], це можуть бути переходи  $^5T_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ ,  $\rightarrow ^3T_{2g}$  and  $\rightarrow ^3E_g$  відповідно. Вони не показують скільки-небудь помітної залежності енергії та інтенсивності від температури (див. рис. 5), а тільки злегка розширюються за її зростання. Така температурна поведінка в цілому узгоджується з віднесенням цих смуг до заборонених за спіном електронних переходів у  $Fe^{2+}$  [24].

Перейдемо до детальнішого обговорення природи широких смуг а-с. Віднесення перших двох, а і b, до розщепленого дозволеного за спіном електронного переходу  $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$  в іонах  $^{VI}Fe^{2+}$ , підсиленого обмінно-зв'язаною взаємодією із сусідніми іонами  $Fe^{3+}$  [7], не узгоджується зі слабкою залежністю від температури цих смуг. Дійсно, як показано в роботах [26–30], в інших  $^{VI}Fe^{2+}$ -вмісних мінералах такі смуги, якщо вони підсилені обмінною взаємодією з  $Fe^{3+}$ , дуже сильно залежать від температури і суттєво ослаблюються за її зростання. Разом з тим сильна температурна залежність смуги с, яка сильно ослаблюється, аж до її повного зникнення в температурному інтервалі від 397 до 497 К (див. рис. 5), узгоджується з віднесенням Кеплером і Смітом [7] до ППЗ  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  (наприклад [26, 31, 32]). Температурна залежність смуг ППЗ набагато сильніша для симетричних ППЗ  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  між іонами  $Fe^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  в еквівалентних октаедричних позиціях кристалічної структури, ніж для асиметричних смуг ППЗ між іонами в нееквівалентних позиціях, що відрізняються за розміром і симетрією [32]. В структурі рингвудиту іони  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  входять в еквівалентні, майже правильні октаедричні позиції [11] і пари  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ , сформовані іонами в таких суміжних октаедричних позиціях, мають бути строго симетричні. Тому вплив температури на відповідну смугу ППЗ  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  має бути досить сильним, що і спостерігається у випадку смуги с.

Спектри, поміряні за високих тисків (див. рис. 7), засвідчують сильний вплив гідростатичного стискування як на край короткохвильового поглинання, так і на всі три основні смуги а-с. Це спостереження суттєво відрізняється від того, що зафіксовано Кеплером і Смітом [7], які стверджують, що "ні головні смуги кристалічного поля, ні смуга перенесення заряду не демонструють суттєвого розширення чи зміни інтенсивності за стискування". Індуковане тиском підсилення краю поглинання (див. рис. 7), яке ми віднесли до електронних ППЗ ліганд-метал,  $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ , є досить типовим для багатьох залізовмісних мінералів і сполук (наприклад [33]). Смуги а і b суттєво ослаблюються і зсуваються в бік більших енергій під час стискування, а їх результуюча крива стає вузкою і більш симетричною за формуою. Ймовірно це пов'язане з більшим зміщенням смуги а порівняно з b або/і з більшим ослабленням першої порівняно з другою. Знову ж, така поведінка смуг а-с не узгоджується з віднесенням перших двох до дозволених за спіном електронних переходів, підсиленних обмінною взаємодією з сусідніми  $Fe^{3+}$ , як це припуска-

ють у публікації [7]. Зазвичай під дією тиску смуги такого типу зміщуються в бік більших енергій і суттєво зростають за інтенсивністю [30, 34]. У спектрі рингвудиту ми також спостерігаємо зміщення смуг *a* і *b* у бік вищих енергій (див. рис. 7), але разом з тим і зменшення їх за інтенсивністю.

Отже, беручи до уваги також слабку температурну залежність цих смуг, ми маємо дійти висновку, що вони навряд чи підсилені обмінною взаємодією в парах Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>. Втім ми погоджуємося, що інтенсивність цих смуг є незвично високою порівняно з іншими Fe<sup>2+</sup>-вмісними мінералами включно з олівіном,  $\alpha$ -модифікацією (Mg, Fe<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Лінійний коефіцієнт поглинання смуг *a* і *b* ~160 і 680 см<sup>-1</sup> відповідно у зразку MA-68 рингвудиту майже вдвічі вищий, ніж у зразку, вивченому Кеплером і Смітом [7] (~70 і 320 см<sup>-1</sup>), який містить майже вп'ятеро менше заліза. Таким чином, розраховані значення молярного коефіцієнта поглинання у нашому зразку (7,0 і 29,8 л·см<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>), більше ніж удвічі менші, ніж у Кеплера і Сміта (15,7 і 70,7 л·см<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> відповідно). Однак це все ще дуже багато для звичайних дозволених за спіном смуг поглинання іонів Fe<sup>2+</sup> в октаедричній координації (наприклад [25]), і механізм такої їх інтенсифікації поки що не зрозумілий.

З огляду на низький ступінь спотворення і центросиметричний характер октаедричної позиції в структурі рингвудиту, яку займають іони Fe<sup>2+</sup>, важко також пояснити слабку температурну залежність інтенсивності цих смуг від температури. Наприклад, у випадку сильно спотвореного нецентросиметричного октаедра Fe<sup>2+</sup>(M2)O<sub>6</sub> в ортопіроксені інтенсивність двох дозволених за спіном смуг, зумовлених електронним переходом <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> → <sup>5</sup>E<sub>g</sub> в Fe<sup>2+</sup> за усереднення по всіх трьох поляризаціях ( $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ ), становить близько 4,6 і 16,2 л·см<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> [35], що майже вдвічі менше, ніж у рингвудиті (див. вище). Як і в рингвудиті, під дією гідростатичного стискування такі смуги в спектрі ортопіроксену ослаблюються, що пояснюється зниженням ступеня спотворення Fe<sup>2+</sup>(M2)O<sub>6</sub>-октаєдрів [36]. Проте такий механізм навряд чи може діяти у випадку рингвудиту, в структурі якого іони Fe<sup>2+</sup> займають майже правильні центросиметричні октаедричні позиції. В такому випадку навряд чи можна очікувати скільки-небудь сильного впливу тиску на інтенсивність смуг поглинання, про які йде мова. Водночас можна припустити, що результуюча крива, що огинає смуги *a* і *b*, стає зі збільшенням тиску більш симетричною (див. рис. 7) через зменшення тригонального спотворення Fe<sup>2+</sup>O<sub>6</sub>-октаєдрів, а значить, і зменшення розщеплення між цими двома смугами. Іншою причиною такого розщеплення може бути динамічний ефект Яна-Теллера, але вплив тиску на такі центри ще не вивчений (див., наприклад, [37]).

Як видно з рис. 7, смуга *c* демонструє досить незвичайну і більшу залежність від тиску порівняно зі смугами *a* і *b*, оскільки під впливом тиску вона швидко ослаблюється і повністю зникає при 9 ГПа. Така поведінка знову відрізняється від того, що спостерігали автори статті [7] на зразку SZ0107, а також від поведінки смуг ППЗ Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> в інших мінералах [32, 33, 38, 39]. Наскільки нам відомо, до цього часу ніхто не спостерігав скільки-небудь суттєвого ослаблення і навіть зникнення смуг ППЗ в оптичних спектрах, виміряних за високих тисків. Є лише одне більш-менш правдоподібне пояснення такої незвичної поведінки смуги *c* у спектрі рингвудиту: якщо вважати, що вона дійсно є смугою ППЗ Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, то її ослаблення, а потім повне зникнення в оптичних спектрах (рис. 7) може бути спричинене відновленням у структурі рингвудиту Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> під дією тиску, що, природно, приводить до зменшення концентрації пар Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>. Реакції такого типу дійсно спостерігали в багатьох Fe<sup>2+</sup>-вміс-

них солях, комплексах і сполуках; на основі цього існує думка, що переважною валентною формою заліза в мантії Землі є  $Fe^{2+}$  [40]. Відзначимо, що наше припущення про індуковане тиском відновлення  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  у рингвудиті узгоджується зі зворотним характером поведінки смуги з піддією тиску (див. "Результати"): згідно з авторами публікації [40], месбауерівські спектри  $Fe^{2+}$ -вмісних солей, комплексів і сполук, в яких зафіксовано зумовлене тиском відновлення  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ , "зі зняттям тиску... завжди повертаються у висхідний окиснений стан".

Вважають, що наведені тиском відновні реакції супроводжуються генеруванням у структурі електронних "дірок" на лігандах, безпосередньо локалізованих на структурних позиціях, де відбувається відновлення заліза. Речовини, в яких спостерігалися такі відновні процеси, містять галоїди, фосфати, гідрати з лігандами  $H_2O$ , фериціаніди, металоорганічні та інші сполуки [40]. Однак, за винятком хіба що магнезіорибекіта [41], до цього часу не існує надійних експериментальних даних стосовно таких наведених тиском відновних процесів у природних силікатах та оксидах. Тому можна вважати, що рингвудит – це мінерал, в якому таке явище вперше спостерігали методом оптичної спектроскопії<sup>5</sup>. Зауважимо, що Франк і Дріккамер [40] також зазначали, що "свідчення про відновлювальні процеси можуть бути отримані за оптико-спектроскопічними вимірюваннями зі значення інтегральної інтенсивності піку перенесення заряду". Вони припускали, що в таких випадках можуть відбуватися два протилежні процеси – збільшення сили осцилятора смуги ППЗ під час стиснення кристалічної структури і ослаблення цієї смуги в результаті відновлювальної реакції  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ . Втім перший механізм, як показують дослідження інших мінералів [32], майже не проявляється. Тому другий механізм, тобто зменшення інтенсивності внаслідок перетворення  $Fe^{3+}$  у  $Fe^{2+}$ , превалює, і ми дійсно спостерігаємо процес відновлення  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  в оптичних спектрах рингвудиту за високих тисків (див. рис. 7).

Як уже відзначено, на відміну від нас, Кепплер і Сміт [7] спостерігали дуже слабку залежність інтенсивності ППЗ  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  у спектрах більш магнезіального штучного рингвудиту, хоча вони й вивчали його за багатого вищих тисків, ніж ті, яких досягли в цій роботі ми. Це, звичайно, дещо нас дивує, і поки що у нас немає пояснення такому розходженню. Ми не виключаємо, що причиною є не зовсім надійне функціонування у видимому діапазоні FTIR-спектрометра, використаного вищезгаданими авторами, порівняно зі звичайним спектрометром, який використовували ми. Принаймні, наш досвід засвідчує, що таке може бути.

Звичайно, ми маємо визнати, що тиск, за якого смуга с у спектрі рингвудиту повністю зникає (~9 ГПа), досить низький порівняно з тиском, що очікується у нижній мантії. Тому припускаємо, що у рингвудиті мають бути якісь структурні чи кристалохімічні причини, що сприяють відновленню заліза за відносно низьких тисків. Оскільки хімічний склад і міжатомні відстані в структурі цього мінералу не є чимось екстраординарним (див., наприклад [11]), то такою причиною може бути тривимірне розміщення з'єднаних спільними ребрами стрічок із Fe- і Mg-вмісних октаедрів у шпінелевій структурі  $\gamma-(Mg, Fe)_2SiO_4$ . Можливо, це якимось зумовлює утворення й делокалізацію "дірок", згенерованих під час відновлення іонів окисного заліза на лігандах  $O^{2-}$ . Зокрема, Ф. Хаггінс [42] вважає, що "індуковане тиском перенесення електрона" є точнішим визначенням для такого феномена, ніж

<sup>5</sup> Дуже малоймовірно, що таке явище може бути зафіксоване методом месбауерівської спектроскопії за високих тисків, оскільки вміст  $Fe^{3+}$  у синтетичному рингвудиті відносно невисокий, менше ніж ~10 % загальної кількості заліза (див. табл. 1, 2).

"індукований тиском процес відновлення". З такої позиції ослаблення і зникнення смуги ППЗ  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  у рингвудиті можна розглядати як перерозподіл електронної щільності в охоплених процесом перенесення заряду парах  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$  всередині тривимірного структурного мотиву із ланцюжків октаедрів, витягнутих уздовж шести діагоналей граней кубічної комірки.

Зрештою, якщо взяти до уваги температурну і баричну поведінку смуг поглинання дозволених за спіном електронних переходів  $\text{Fe}^{2+}$  і ППЗ  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , тобто смуг а-с відповідно (див. рис. 5–7), можна досить обґрунтовано припустити, що в мантийних умовах радіаційна теплопровідність рингвудиту може суттєво відрізнятись від того, що ми спостерігаємо за кімнатних температур і нормального тиску. Таке припущення цілком погоджується з висновками, яких дійшли раніше Кепплер і Сміт [7].

**Природний рингвудит.** На відміну від синтетичного рингвудиту, спектри якого чітко корелюють із вмістом заліза, спектри вивчених нами зразків природного рингвудиту суттєво різняться між собою, незважаючи на їх майже однаковий хімічний склад (див. "Результати"). Відзначимо, що наші дані суперечать висновкам Лінгемана і Стофлера [43] про те, що забарвлення природних (метеоритних) рингвудитів зумовлене розсіянням світла на плавленій склоподібній фазі, що виповнює межі між мікрозернами в агрегатах мінералу. І хоча ефект розсіяння світла на неоднорідностях мінеральної речовини може, в принципі, зумовити широкі смуги псевдопоглинання і забарвлення в деяких мінералах і мінеральних агрегатах (див., наприклад [44]), наші результати електронно-мікроскопічного дослідження двох мікроплівки, вирізаних через обидві зони зонально забарвленого зерна природного рингвудиту в шліфі метеорита NWA-463, не показують ніякої різниці між двома контрастно забарвленими зонами – темно-синьою і безколірною. Як уже зазначалося, ці плівки складаються із численних мікрокристалів (мозаїки), що формують зерно рингвудиту. Проте, як нам вдалося встановити, всі електронно-мікроскопічні характеристики матеріалу в обох зонах практично ідентичні. Електронна дифракція засвідчує, що мікрозерна складаються із рингвудиту з деякою домішкою вадлслеїту. Цей результат добре узгоджується з нашими ж даними раманівської спектроскопії (див. "Характеристика зразків"). Однак у вивчених плівках нам не вдалося знайти жодних слідів склоподібної міжзернової фази: наприклад, на рис. 3, б видно чітку межу між двома мікрозернами в тій частині плівки, що була вирізана із темно-синьої зони, але не видно жодних ознак склоподібного матеріалу чи якоїсь сторонньої фази. Тому (і за аналогією із штучним рингвудитом (див. нижче)) ми припускаємо, що оптико-спектроскопічні властивості як синього, так і безколірного рингвудиту пов'язані із вмістом заліза, яке, за даними мікрозондового аналізу (див. вище), є перехідним металом, концентрація якого суттєво переважає концентрацію інших  $3d^N$ -елементів у структурі вивчених зерен рингвудиту.

Оптичні спектри поглинання (див. рис. 8) показують, що темно-синій і безколірний різновиди рингвудиту можна розглядати як два крайні стани цього матеріалу, тоді як усі інші різновиди – світло-сині, сині тощо – є як би проміжними між ними. За аналогією із синтетичними зразками три широкі смуги поглинання а-с у спектрах природних рингвудитів можна розглядати як ідентичні за своєю природою до таких самих смуг у спектрах синтетичного мінералу (пор. рис. 5 і 8). Так, смуги а і b на рис. 8 можна віднести до дозволених за спіном переходу  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  в іонах  ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ , розщепленого тригональним спотворенням позиції, або в результаті ефекту Яна-Телера, тоді як смуга с може бути зумовлена ППЗ  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

На рис. 9 показано результат розкладення на компоненти спектра синього рингвудиту (пор. з рис. 8, I). Як і для синтетичних рингвудитів (див. рис.



5), цей спектр може бути розкладений на відносно слабкий короткохвильовий край поглинання, апроксимований комбінацією кривих Гауса і Лоренца, і трьома гаусіанами *a*, *b* і *c*, добре проявленими у висхідному спектрі. Однак енергії і, особливо, напівширини цих смуг суттєво відрізняються від таких у синтетичних зразках (табл. 3, 4). Так, очевидно, що порівняно зі штучними рингвудитами в спектрах природних розділення цих смуг значно краще (пор. рис. 5, 8).

Більш високі енергії смуг поглинання *a-c* у природних зразках порівняно із штучними рингвудитами (табл. 3, 4) можуть бути зумовлені концентраційним зсувом, оскільки перші містять майже вдвічі менше заліза, ніж останні (див. "Результати"). Однак явна різниця в ширині ідентичних смуг поглинання, особливо смуг *a* і *c*, не зовсім зрозуміла. Як видно з табл. 3, у синтетичних зразках смуга *c* значно ширша за смугу *b* і, особливо, за смугу *a*, що пояснюється їх різною природою – ППЗ  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  і дозволеним за спіном *dd*-переходом у  $VI-Fe^{2+}$  відповідно (див., наприклад [45]). Водночас у природних зразках усі три смуги *a-c* є сумірними за шириною (табл. 4), що не узгоджується з висновками статті [45]. Поки що найімовірнішою причиною такої різниці між оптичними спектрами природних і синтетичних рингвудитів уявляється відносно низька точність спектроскопічних вимірювань на дуже малих за розміром зернах або різнозабарвлених зонах зерен природного метеоритного рингвудиту, а значить, і менш надійні результати розкладення таких спектрів. Іншою причиною може бути набагато коротший час посткристалізаційного високотемпературного відпалювання синтетичних зразків порівняно з метеоритними, а отже, і більші остаточні механічні напруження в кристалічній ґратці перших, що і спричиняють розширення зазначених вище смуг поглинання.

Спектри безколірного рингвудиту, що містять лише одну смугу поглинання  $\sim 12000\text{ см}^{-1}$ , є найбільш вражаючим прикладом глибокої різниці в спектроскопічних характеристиках різнозабарвленого природного (і синтетичного) рингвудиту. Єдиним більш-менш розумним поясненням цього може бути те, що в безколірному рингвудиті залізо знаходиться в інших структурних позиціях, ніж у синіх природних кристалах чи у вивченому синтетичному матеріалі. При цьому єдиною можливістю є припущення, що у безколірному рингвудиті все залізо (як  $Fe^{2+}$  і, ймовірно, частина іонів магнію) входить у тетраедричні позиції структури, тоді як частина іонів кремнію займає октаедричні позиції, тобто безколірний рингвудит є оберненою (інверсною)  $\gamma-(Fe, Mg)_2SiO_4$  шпінеллю. В такому розумінні всі проміжні між темно-синім і безколірним різновиди є, ймовірно, частково оберненою шпінеллю.

Можлива інверсія рингвудитової 4-2-шпінелевої структури, тобто розподіл катіонів по октаедричних і тетраедричних позиціях, слабо вивчена [23, 46] через близькі коефіцієнти розсіювання рентгенівського випромінювання іонами магнію і кремнію. Дін із співавторами [47] досліджували синтетичний залізистий рингвудит  $\gamma-Fe_2SiO_4$  методом рентгенівської дифракції і методом Рітвельда і встановили, що вивчений зразок є сумішшю нормальної й оберненої шпінелі

**Таблиця 4. Результати розкладення на компоненти оптичного спектра поглинання природного синього рингвудиту І6-хондрита NWA 1662 у діапазоні 27000–4000  $cm^{-1}$  за кімнатних умов (пор. з рис. 9)**

Смуга	Енергія, $cm^{-1}$	Лінійна інтенсивність, $lg I_0/I$	FWHM, $cm^{-1}$
<i>a</i>	8 600	0,236	3450
<i>b</i>	12 680	0,626	4150
<i>c</i>	18 100	0,388	4200

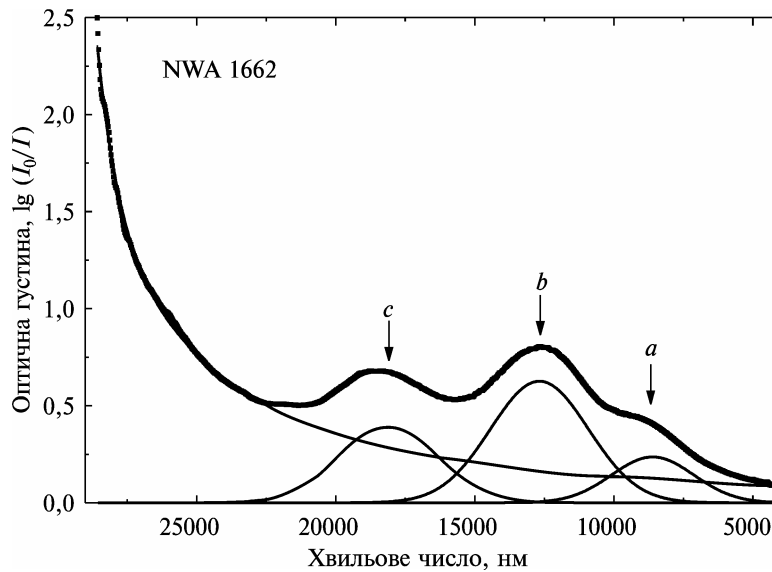


Рис. 9. Результати розкладення оптичного спектра поглинання синьої зони в зональному зерні рингвудиту (зразок № 1) у шліфі L6-хондрита NWA 1662 (див. рис. 8, I)

з 37,9 % кремнію в октаедричних позиціях і 18,9 % заліза – в тетраедричних. Розрахунки з перших принципів для структурних особливостей рингвудиту вказують на те, що хоча і мало ймовірно, що в  $PT$ -умовах перехідної зони мантії Землі (близько 25 ГПа і вище за 1500 °C) рингвудит знаходиться у повністю оберненому стані, все ж таки є дуже висока ймовірність того, що він там є частково оберненою шпінеллю [48]. Очевидно, зіштовхування в космічному просторі великих мас метеоритів або астероїдів, що рухаються з величезними швидкостями, може спричинювати набагато вищі температури і тиски, ніж ті, що очікуються в перехідній зоні Землі. Так, для звичайних хондритів S-типу температури і тиски ударного метаморфізму сягали, згідно з оцінками (див., наприклад [16]), 1500 °C і 75–90 ГПа відповідно. Наявність у жилах ударного метаморфізму зерен нормальної і оберненої шпінелі на відстані в декілька сотень мікрометрів або навіть зональних зерен із зонами нормальної і оберненої шпінелі (синього і безколірного рингвудиту) розміром менше ніж 100 мкм, засвідчує, що високobarичні фазові перетворення із олівіну в рингвудит дуже ймовірно були спричинені локальними піками стиснення і розігрівання. В такому разі локальні значення  $P$  і  $T$  у сусідніх зернах або навіть у межах одного зерна могли змінюватися залежно від особливостей оточення майже на порядок [22].

Припущення, що в безколірному рингвудиті іони  $\text{Fe}^{2+}$  знаходяться в тетраедричній координації, є тим не менше досить слабким для того, щоб однозначно приписувати смугу поглинання  $\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$  в його оптичному спектрі дозволеним за спіном електронним переходом  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  в  ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{2+}$ , особливо, якщо взяти до уваги високу симетрію тетраедричних позицій у рингвудитовій структурі. Дійсно, в  ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{2+}$ -вмісних мінералах такі смуги розщеплюються внаслідок низької симетрії або динамічного ефекту Яна–Телера і зазвичай мають значно нижчу енергію [49]. Тільки тоді, коли тетраедрична позиція сильно спотворена, як наприклад у берилі, осуміліті чи тухуаліті [50], або навіть вроджена до плоскої (планарної) четверної координації, як у джїлеспіті чи евідаліті [49], оптичні смуги поглинання, зумовлені електронними переходами з основного стану на розщеплений збуджений рівень  ${}^5T_2$  в  ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{2+}$ , проявляються за енергій сумірних і навіть вищих енергій смуги  $\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$  в оптичному

спектрі безколірного рингвудиту. При цьому дуже суттєво, що друга, низькоенергетична смуга поглинання, спричинена переходами на той же розщеплений унаслідок низької симетрії електронний рівень  ${}^5T_2$  в  ${}^{IV}Fe^{2+}$ , у берилі, осумілітій тухуаліті, має значно меншу інтенсивність, ніж перша, більш високоенергетична. Тому за низьких концентрацій заліза її в спектрах часто навіть не фіксуємо.

У структурі нормального рингвудиту тетраедричні позиції являють собою правильні  $SiO_4$ -тетраедри з точковою симетрією  $T_d$ . За аналогією зі звичайними, несилікатними шпінелями, уявляється дуже ймовірним, що в оберненому рингвудиті тетраедри  $SiO_4$ ,  $MgO_4$  і  $FeO_4$  також мають бути правильними і з такою самою точковою симетрією (див., наприклад [51]). Разом з тим не так легко передбачити характер розщеплення електронних  $3d$ -рівнів іона  $Fe^{2+}$ , що має основним електронний вироджений  ${}^5E$ -рівень, схильний до проявлення динамічного ефекту Яна-Телера, у таких досить незвичних тетраедричних позиціях і в оточенні ще більш незвичних  $Si^{4+}$ -вмісних октаедрів. Не виключено, що наші знання про схеми електронних рівнів і оптичні спектри іонів  ${}^{IV}Fe^{2+}$  в інших мінералах не можуть бути прямо прикладені до ситуації з  ${}^{IV}Fe^{2+}$ -іонами в оберненому рингвудиті. Тому припускаємо, що хоча смуга  $\sim 12000\text{ см}^{-1}$  у безколірному рингвудиті не зовсім відповідає за енергією смугам  ${}^{IV}Fe^{2+}$  в інших мінералах, тим не менше вона може бути зумовлена дозволенними за спіном електронними переходами  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  в іонах  ${}^{IV}Fe^{2+}$  у структурі оберненого рингвудиту. Відповідна низькоенергетична компонента такого переходу, якщо вона існує, можливо, є не досить інтенсивною (див. вище), щоб її можна було надійно фіксувати в спектрах надзвичайно дрібних і тонких зерен метеоритного рингвудиту. Крім того, така смуга може проявлятися за низьких енергій за межами вивченого спектрального діапазону.

Ми ще раз визнаємо, що наведена вище інтерпретація спектрів синтетичних і природних рингвудитів залишає відкритою низку питань. По-перше, це аномально високі інтенсивності смуг поглинання іонів  $Fe^{2+}$  як у природних, так і у вирощених зразках; по-друге – зависока енергія смуги поглинання, зумовленої тетраедричними іонами  $Fe^{2+}$  у безколірних метеоритних зразках. По-третє, у нас немає жодного пояснення, чому дозволені за спіном смуги поглинання іонів  ${}^{VI}Fe^{2+}$  у природних синіх рингвудитах значно перевищують за інтенсивністю дозволених за спіном смуг поглинання тетраедричних іонів  $Fe^{2+}$  в оптичному спектрі безколірного рингвудиту (пор. спектри на рис. 8, I), якщо, зважаючи на правила відбору для електронних  $dd$ -переходів, має бути навпаки [25]. По-четверте, в рамках прийнятої концепції важко пояснити ту обставину, що ми не бачимо ніякої різниці в області  $Fe\ L_{3,2}$ -краю ELES-спектрів темно-синього і безколірного природного рингвудиту, а також синтетичних зразків. Різний, як передбачається, розподіл іонів заліза по октаедричних і тетраедричних позиціях має спричинювати в спектрах природних і синтетичних рингвудитів різну структуру  $L_{3,2}$ -краю  $Fe$  [52], чого у вивчених зразках не спостерігається.

**Висновки.** У синтетичному рингвудиті залізо входить у октаедричні позиції структури переважно у формі  $Fe^{2+}$  і значно в менших кількостях (до 10 % загальної кількості) – у вигляді  $Fe^{3+}$ . Це видно із месбауерівських спектрів, що засвідчує наявність у структурі тільки цих двох центрів. В оптичних спектрах поглинання, крім інтенсивного короткохвильового краю поглинання, зумовленого, найімовірніше, ППЗ типу ліганд-метал,  $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ , наявність іонів заліза спричинює серію смуг поглинання у видимій і ближній ІЧ-зоні спектра. Із них три найбільш широкі та інтенсивні смуги зумовлені електронними дозволенними за спіном  $dd$ -переходами у  ${}^{VI}Fe^{2+}$  та ППЗ  $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$  між різновалентними іонами заліза в суміжних октаедричних позиціях структури рингвудиту. Інші, менш інтенсивні смуги пов'язані із

забороненими за спіном переходами у  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ . Температурна залежність цих смуг погоджується з їх інтерпретацією. Спектроскопія за високих тисків указує на ослаблення ППЗ  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  і її зникнення за тиску близько 9 ГПа. Це було проінтерпретовано як індуковане тиском відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  у рингвудитовій структурі – перший раз зафіксовано в силікатних системах методом оптичної спектроскопії.

За аналогією із синтетичними зразками, три широкі смуги поглинання в спектрах природного (метеоритного) рингвудиту були віднесені до дозволених за спіном  $dd$ -переходів у  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$  і ППЗ  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Спектри безколірних рингвудитів такого самого хімічного складу складаються з одиночної смуги  $12000 \text{ cm}^{-1}$  у ближній ІЧ-зоні. Припускаємо, що безколірний рингвудит є оберненою  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ -шпінеллю, а вищезазначена смуга поглинання зумовлена дозволеними за спіном переходами в іонах  $^{\text{IV}}\text{Fe}^{2+}$ . Всі кольорові різновиди проміжні між безколірним і темно-синім рингвудитом, у такому випадку є частково оберненими шпінелями. Не встановлено жодного склоподібного матеріалу на межах мікрозерен рингвудиту, який, як припускалося, міг спричинювати забарвлення рингвудиту в результаті ефектів розсіювання світла.

Автори вдячні Німецькому науковому фонду (DFG) за підтримку цієї роботи шляхом виділення коштів для наукових візитів (гранти 436UKR17/12/06 і KO1260/8-1). Також ми вдячні Р. Томасу за допомогу у вимірюванні раманівських спектрів і К. Пейх за приготування зразків для електронно-мікроскопічного дослідження.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Binns R.A., Davis R.J., Reed S.J.B. Ringwoodite, natural  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  spinel in the Tenham meteorite // *Nature*. – 1969. – **221**. – P. 943–944.
2. Mao H.K., Bell P.M. Crystal-field stabilization of the olivine-spinel transition // *Carnegie Inst., Washington, Year Book*. – 1972. – **71**. – P. 527–528.
3. O'Neill H.St.C., McCommon C.A., Canil D. et al. Mössbauer spectroscopy of mantle transition zone phases and determination of minimum  $\text{Fe}^{3+}$  content // *Amer. Mineral.* – 1993. – **78**. – P. 456–460.
4. Smyth J.R., Holl C.M., Frost D.J. et al. Structural systematics of hydrous ringwoodite and water in Earth's interior // *Ibid.* – 2003. – **88**. – P. 1402–1407.
5. Jacobsen S.D., Smyth J.R., Spetzler H. et al. Sound velocities and elastic constants of iron-bearing hydrous ringwoodite // *Phys. Earth Planet. Interiors*. – 2004. – **143/144**. – P. 47–56.
6. McCommon C.A., Frost D.J., Smyth J.R. et al. Oxidation state of iron in hydrous mantle phases: implications for subduction and mantle oxygen fugacity // *Ibid.* – P. 157–169.
7. Keppeler H., Smyth R.J. Optical and near infrared spectra of ringwoodite to 21,5 GPa: implications for radiative heat transport in the mantle // *Amer. Mineral.* – 2005. – **90**. – P. 1209–1212.
8. Diaz-Martinez E., Ormó J. An alternative hypothesis for the origin of ferroan ringwoodite in the pimoso of El Gasco (Cáceres, Spain) // *Lun. Planet. Sci.* – 2003. – **34**. – N 1318.
9. Глазовская Л.И., Трубкин Т.В. Рингвудит из пемз Эль Гаско (Эстремадура, Испания) // *Докл. РАН*. – 2005. – **405**, № 3. – P. 385–388.
10. Syono Y., Tokonami M., Matsui Y. Crystal field effect on the olivine-spinel transformation // *Phys. Earth Planet. Interiors*. – 1971. – **4**. – P. 347–352.
11. Akimoto S., Matsui Y., Syono Y. High-pressure crystal chemistry of orthosilicates and the formation of the mantle transition zone // *The Physics of Minerals and Rocks* / Ed. R.G.J. Strens. – New York: Wiley, 1976. – P. 327–363.
12. Burns R.G., Sung C.-M. The effect of crystal field stabilization on the olivine→spinel transition in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  // *Phys. Chem. Minerals*. – 1978. – **2**. – P. 349–364.
13. Sinogeikin S.V., Bass J.D., Kavner A., Jeanloz R. Elasticity of natural majorite and ringwoodite from the Catherwood meteorite // *Geophys. Res. Lett.* – 1997. – **24**. – P. 3265–3268.
14. Sinogeikin S.V., Bass J.D., Katsura T. Single-crystal elasticity of ringwoodite to high pressures and high temperatures: implications for 520 km seismic discontinuity // *Phys.*

- Earth Planet. Interiors. – 2003. – **136**. – P. 41–66.
15. Koch-Müller M., Rhede D., Schulz R., Wirth R. Breakdown of hydrous ringwoodite to pyroxene and spinelloid at high *P* and *T* and oxidizing conditions // *Phys. Chem. Minerals*. – 2008 (in review).
  16. Stöffler D., Keil K., Scott E.R.D. Shock metamorphism of ordinary chondrites // *Geochim Cosmochim Acta*. – 1991. – **55**. – P. 3845–3867.
  17. Волков С.Ю., Гречушников Б.Н., Севастьянов Б.К., Цветков В.Б. Сапфировый холодопровод для получения промежуточных температур // *Приборы и техника эксперимента*. – 1981. – № 2. – С. 251–253.
  18. Langer K. High pressure spectroscopy // *Absorption Spectroscopy in Mineralogy* / Eds. A. Monttana., F. Burrigato. – Elsevier, 1990. – P. 573–582.
  19. Taran M.N., Langer K., Abs-Wurbach I. et al. Local relaxation around  $^{63}\text{Cr}^{3+}$  in synthetic pyrope-knorringite garnets,  $^{81}\text{Mg}_3^{[6]}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x^{3+})_2^{[4]}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , from electronic absorption spectra // *Phys. Chem. Minerals*. – 2004. – **31**. – P. 650–657.
  20. Abs-Wurbach I., Amthauer G. Crystal chemistry of iron in natural and synthetic braunites  $\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_6\text{O}_8/\text{SiO}_4$  // *Z. Krist.* – 1988. – **184**. – P. 13–30.
  21. Wirth R., Vollmer C., Brenker F. et al. Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate “Phase Egg” in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil) // *Earth Planet. Sci. Letters*. – 2007. – **259**. – P. 384–399.
  22. Sharp T.G., DeCarli P.S. Shock effects in meteorites // *Meteorites and the Early Solar System II* / Eds. D.S. Lauretta, Jr.H.Y. McSween. – Tucson: Univ. of Arizona Press, 2006. – P. 653–677.
  23. O’Neill H.St.C., Navrotsky A. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution // *Amer. Mineral.* – 1983. – **89**. – P. 181–194.
  24. Taran M.N., Langer K. Electronic absorption spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in oxygen-based rock-forming minerals at temperatures between 297 and 600 K // *Phys. Chem. Minerals*. – 2001. – **28**. – P. 199–210.
  25. Burns R.G. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. – 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1993.
  26. Smith G., Strens R.G.J. Intervalence transfer absorption in some silicate, oxide and phosphate minerals // *The Physics of Minerals and Rocks* / Ed. R.G.J. Strens. – New York: Wiley, 1976. – P. 583–612.
  27. Smith G. A reassessment of the role of iron in the 5,000–30,000  $\text{cm}^{-1}$  region of the electronic absorption spectra of tourmaline // *Phys. Chem. Minerals*. – 1978. – **3**. – P. 343–373.
  28. Smith G. Evidence for absorption by exchange-coupled  $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{Fe}^{3+}$  pairs in the near infra-red spectra of minerals // *Ibid.* – 1978. – **3**. – P. 375–383.
  29. Mattson S.M., Rossman G.R.  $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{Fe}^{3+}$  interactions in tourmaline // *Ibid.* – 1987. – **14**. – P. 163–171.
  30. Taran M.N., Langer K., Platonov A.N. Pressure- and temperature-effects on exchange-coupled-pair bands in electronic spectra of some oxygen-based iron-bearing minerals // *Ibid.* – 1996. – **23**. – P. 230–236.
  31. Smith G. Low-temperature optical studies of metal-metal charge-transfer transitions in various minerals // *Canad. Mineral.* – 1977. – **15**. – P. 500–507.
  32. Taran M.N., Langer K. Temperature and pressure dependence of intervalence charge transfer bands in spectra of some Fe- and Fe, Ti-bearing oxygen-based minerals // *N. Jb. Miner. Abh.* – 1998. – **172**. – P. 352–346.
  33. Mao H.K. Charge-transfer processes at high pressure // *The Physics of Minerals and Rocks* / Ed. R.G.J. Strens. – New York: Wiley, 1976. – P. 327–363.
  34. Taran M.N., Rossman G.R. High-temperature, high-pressure optical spectroscopic study of ferric-iron-bearing tourmaline // *Amer. Miner.* – 2002. – **87**. – P. 1148–1153.
  35. Goldman D.S., Rossman G.R. Determination of the quantitative cation distribution in orthopyroxene from electronic absorption spectra // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1979. – **4**. – P. 43–53.
  36. Taran M.N., Langer K. Single-crystal high-pressure electronic absorption spectroscopic study of natural orthopyroxenes // *Eur. J. Mineral.* – 2003. – **15**. – P. 689–695.
  37. Aguado F., Rodríguez F., Núñez P. Pressure effects on the cooperative Jahn-Teller distortion in  $\text{AMnF}_4$  (A=Na, Tl) // *High Pressure Research* – 2002. – **22**. – P. 641–675.
  38. Abu-Eid R.M. Absorption spectra of transition metal-bearing minerals at high-pressure // *The Physics of Minerals and Rocks* / Ed. R.G.J. Strens. – New York: Wiley, 1976. – P. 641–675.
  39. Taran M.N., Dyar D.M., Matsyuk S.S. Optical absorption study of natural garnets of almandine-skiagite composition showing intervalence  $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$  charge-transfer

- transition // Amer. Miner. – 2007. – **92**. – P. 753–760.
40. Frank C.W., Drickamer H.G. High pressure chemistry and physics of iron compounds // The Physics of Minerals and Rocks / Ed. R.G.J. Strens. – New York: Wiley, 1976. – P. 509–544.
  41. Burns R.G., Tossell J.A., Vaughan D.J. Pressure-induced reduction of a ferric amphibole // Nature. – 1972. – **240**. – P. 33–35.
  42. Huggins F.E. Mössbauer study of iron mineral under pressures up to 200 kilobars // The Physics of Minerals and Rocks / Ed. R.G.J. Strens. – New York: Wiley, 1976. – P. 613–640.
  43. Lingemann C.M., Stöffler D. New evidence for the colouration and formation ringwoodite in severely shocked chondrites // Lunar. Planet. Sci. – 1998. – **29**. – P. 1308.
  44. Khomenko V.M., Langer K., Wirth R., Weyer B. Mie scattering and charge transfer phenomena as causes of the UV edge in the absorption spectra of natural and synthetic almandine garnets // Phys. Chem. Minerals. – 2002. – **29**. – P. 201–209.
  45. Mattson S.M., Rossman G.R. Identifying characteristics of charge transfer transitions in minerals // Ibid. – 1987. – **14**. – P. 94–99.
  46. Hazen R.M., Downs R.T., Finger L.W., Ko J. Crystal chemistry of ferromagnesian silicate spinels: Evidence for Mg-Si disorder // Amer. Mineral. – 1993. – **78**. – P. 1320–1323.
  47. Ding J., Li D., Fu P. X-Ray powder structural analysis of the spinel polymorph of Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> // Powder Diffraction. – 1990. – **5**. – P. 221–222.
  48. Kiefer B., Stixrude L., Wentzcivitch R. Normal and inverse ringwoodite at high pressures // Amer. Mineral. – 1999. – **84**. – P. 288–293.
  49. Rossman G.R., Taran M.N. Spectroscopic standards for four- and fivefold-coordinated Fe<sup>2+</sup> in oxygen-based minerals // Ibid. – 2001. – **86**. – P. 896–903.
  50. Taran M.N., Rossman G.R. Optical spectroscopic study of tuhualite and a re-examination of the beryl, cordierite, and osumilite spectra // Ibid. – 2001. – **86**. – P. 973–980.
  51. Baur W.H. Computer-simulated crystal structures of observed and hypothetical Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> polymorphs of low and high density // Ibid. – 1972. – **57**. – P. 709–731.
  52. Egerton R.F. Electron loss-energy spectroscopy in electron microscope. – New York: Plenum, 1996.

Надійшла 18.04.2008

M.M. Taran, M. Koch-Müller, R. Wirth, I. Abs-Wurmbach, D. Reder, A. Greshake

SPECTROSCOPY STUDY OF SYNTHETIC AND NATURAL RINGWOODITE  $\gamma$ -(Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

Synthetic ringwoodite  $\gamma$ -(Mg<sub>1-x</sub>,Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> of 0.4 ≤ x ≤ 1.0 compositions and variously colored micrograins of natural ringwoodite in shock metamorphism veins of thin sections of two S6-type chondrites were studied by means of X-ray spectrum microprobe analysis, TEM and optical absorption spectroscopy. Three synthetic samples were studied in addition with Mössbauer spectroscopy. The Mössbauer spectra consist of two quadrupole doublets assigned as <sup>VI</sup>Fe<sup>2+</sup> and <sup>VI</sup>Fe<sup>3+</sup>. The Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>total</sub> ratios evaluated by curve resolution of the spectra, vary from 0.04 to 0.1. Optical absorption spectra of all synthetic samples studied are qualitatively very similar as they are directly related to the iron content, differing mostly in the intensity of the observed absorption features. The spectra consist of a very strong high-energy absorption edge and a series of absorption bands of different width and intensity. Their three strongest and broadest absorptions are attributed to splitting of electronic spin-allowed <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> → <sup>5</sup>E<sub>g</sub> transitions of <sup>VI</sup>Fe<sup>2+</sup> and intervalence charge-transfer (IVCT) transition between ferrous and ferric ions in adjacent octahedral sites of the ringwoodite structure. On the whole, temperature dependencies of the bands are consistent with such their interpretation. With increasing pressure the intensity of the IVCT band strongly decreases and vanishes at about 9 GPa. We assigned this effect to be due to pressure-induced reduction of Fe<sup>3+</sup> in ringwoodite. By analogy with synthetic samples three broad bands in spectra of natural blue ringwoodite at ~8600 cm<sup>-1</sup>, ~12700 cm<sup>-1</sup> and ~18100 cm<sup>-1</sup> are assigned to electronic spin-allowed transitions of <sup>VI</sup>Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> IVCT. Spectra of colorless ringwoodite of the same composition consist of a single broad band at ca. 12000 cm<sup>-1</sup>. It is assumed that such ringwoodite grains are inverse (Fe, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-spinel and that the single band is caused by the split spin-allowed <sup>3</sup>E → <sup>5</sup>T<sub>2</sub> transition of <sup>IV</sup>Fe<sup>2+</sup>. No glassy material between the grain boundaries in the natural colored ringwoodite aggregates was found in our samples and disprove the cause of the coloration to be due to light scattering effect.