

**МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМШПИНЕЛЕЙ
ИЗ УЛЬТРАМАФИТОВ УРАЛА
И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ**

С.Л. Вотяков, А.В. Миронов, В.П. Суетин, О.Л. Галахова

Большое число публикаций посвящено исследованию кристаллохимии природных и синтетических шпинелей, в том числе определению степени обращения их структуры, изучению распределения катионов магния, алюминия, железа, хрома по М и Т-позициям с использованием рентгенографических моно- и поликристалльных данных, мессбауэровской и оптической спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, нейтронографических данных, данных по магнитной восприимчивости проб [Glawdo de Sikva et al., 1980; Mitra et al., 1991; O'Neill et al., 1992; Larsson et al., 1994; Waerenbourg et al., 1994; O'Neill, Dollase, 1994; Carbonin et al., 1996; Menegazzo et al., 1997; Menegazzo, Carbonin, 1998; Lucchesi et al., 1998, 1999; Carbonin et al., 1999; Redfern et al., 1999; Andreozzi et al., 2000;

Andreozzi et al., 2001 и др.]. Шпинели – важные индикаторы летучести кислорода вмещающих пород; ранее был проведен эмпирический анализ корректности оливин-шпинелевых геотермометров и кислородного фугометра Больхауза-Берри-Грина и предложен ряд схем уточнения термобарометрических данных. Главное требование к корректному применению оливин-шпинелевых гео- и оксидометров – использование мессбауэровского определения степени окисления железа в хромшпинели [Wood, Virgo, 1989; Dyar et al., 1989; Canil et al., 1990]. Ранее предпринимались попытки проанализировать связь параметров мессбауэровских спектров с составом и генезисом шпинелей, однако полученные результаты носили достаточно противоречивый характер. Открытыми оста-

ются и проблемы, касающиеся влияния ближнего, среднего и дальнего порядка в окружении ионов железа на их мессбауэровские спектры; в работах разных авторов, посвященных этому вопросу, приводятся достаточно противоречивые данные. Природные шпинели – типичные локально-неоднородные системы, в них реализуется большое число неэквивалентных ядерных состояний железа и соответствующих мессбауэровских центров, в связи с чем представляется перспективным анализ мессбауэровских данных на основе восстановления функций распределения параметров спектров, разработанный в работах [Rancourt, Ping, 1991; Ping et al., 1991; Rancourt, 1994].

Цель работы – применение новых подходов для аппроксимации экспериментальных мессбауэровских спектров хромшпинелей, основанных на математическом улучшении их разрешения, а также на анализе функции распределения сверхтонких параметров.

Мессбауэровское исследование хромшпинелей выполнено на временном спектрометре СМ2201 с источником излучения ^{57}Co в матрице Сг (естественная ширина линии 0,194 мм/с) в режиме постоянных ускорений в геометрии пропускания при комнатной температуре. Эффективная толщина образцов составляла 10 мг/см² железа в естественной смеси изотопов, что соответствует приближению тонкого поглотителя. Обработка экспериментальных мессбауэровских спектров хромшпинелей выполнена в рамках трех подходов. В рамках первого традиционного подхода проводилось дискретное разложение спектра на дублеты с использованием программы UNIVEM 4.1; при этом полагалось, что экспериментальный спектр может быть представлен суперпозицией парциальных спектров (приближение тонкого поглотителя), а форма компонент последних описывается лоренцевой кривой. Как известно, в рамках данного подхода выбор числа дублетов не однозначен, ничем не лимитируется и определяется достаточно субъективно.

Второй расчетный подход для обработки спектров – двухэтапный: первый этап – математическое улучшение разрешения спектров, выделение так называемых «N-спектров» [Новиков, 1987]. Программа, разработанная в цитированной работе, позволяет значительно уменьшить ширину отдельных компонент спектра без изменения ее остальных параметров (квадрупольного расщепления, сдвига, относи-

тельной площади); тем самым удастся выделить сигналы, соответствующие отдельным неэквивалентным ядерным состояниям железа в структуре шпинели. Этот математический подход был использован нами для обоснования числа дублетных компонент в тех шпинелях, в исходном спектре которых отдельные компоненты плохо или совсем не разрешены, и, следовательно, выбор числа дублетов не однозначен и ничем не лимитируется, но статистика накопления спектра достаточно высокая. На втором этапе использовался стандартный подход для выделения лоренцевых компонент в N-спектре с использованием программы UNIVEM 4.1.

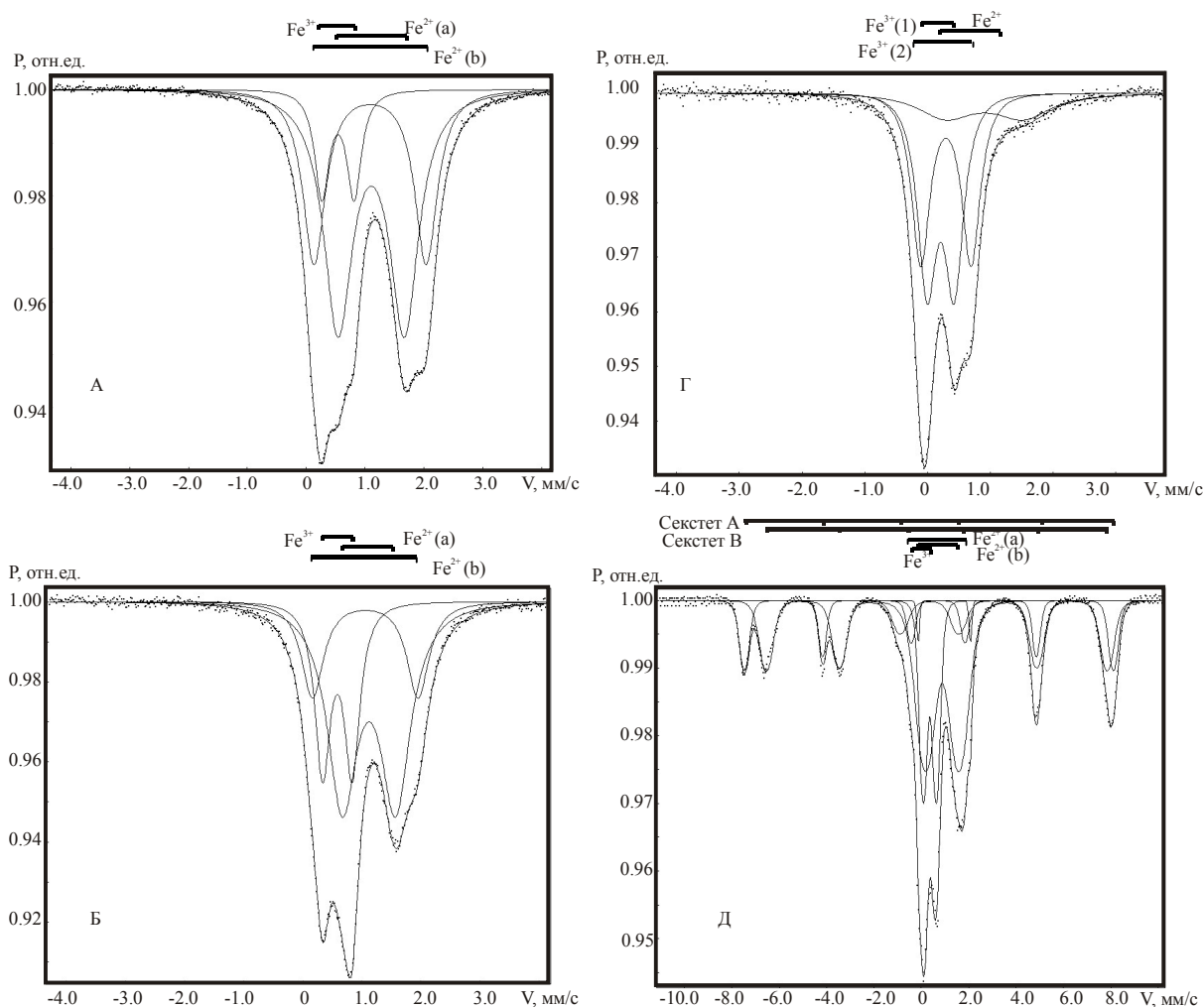
Третий подход основан на анализе функций распределения в двумерном пространстве сверхтонких параметров мессбауэровских спектров. Этот метод позволяет без привлечения дополнительной информации произвести поиск наиболее вероятных компонент спектра, оценить основные сверхтонкие параметры компонент, а также их интенсивность. Использована программа по определению распределения наиболее вероятных компонент спектра, различающихся по изомерному сдвигу и квадрупольному расщеплению, разработанная О.А. Баюковым (Институт физики СО РАН). Используя тот факт, что величины сдвигов спектров разновалентных ионов железа разнесены по шкале скоростей от 0,3 мм/с (для Fe^{3+}) до 1 мм/с (для Fe^{2+}), исходный для подгонки спектр представляется в программе набором дублетов с данными величинами изомерных сдвигов и естественной шириной линии. В качестве подгоночных параметров для определения функции вероятностного распределения квадрупольного расщепления $P(QS)$ выступают фон, величины изомерных сдвигов, принятые равными для каждой группы ионов железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}), и амплитуды парциальных дублетов. Программа использует метод «наискорейшего спуска» для поиска «глобального» минимума разности экспериментальной и теоретической кривой; расчеты сходятся достаточно быстро и дают однозначно воспроизводимые результаты, независимо от начальных условий. В дальнейшем, по положению максимумов и особенностям функции распределения $P(QS)$ нами определялось число и ориентировочные величины параметров сверхтонкой структуры неэквивалентных ядерных состояний железа. Эта информация использовалась в качестве стартовой для вто-

рого этапа подгонки экспериментального спектра с помощью программы UNIVEM 4.1. На этом этапе происходит уточнение параметров неэквивалентных позиций железа, вычисляются площади и ширины индивидуальных компонент.

Результаты. Исследованы более 270 монофракций природных хромшпинелей (акцессорных и рудных) из крупнейших массивов ультрамафитов альпинотипной и дунит-клинопироксенитовой ассоциаций Урала (массивы Северный, Средний, Узянский, Южный Крака, Нуралинский, Кемпирсайский, Войкаро-Сынынский, Нижне- и Верхнетагильский, Кытлымский – Иовское, Косьвинское и Сосновское тела, Уктусский и др.). В сравнительных целях были изучены пробы хромшпинелей из Йоко-Довыренского дунит-троктолит-габрового массива (Северное Прибайкалье), из ультраосновных пород и платиноносных хромититов Гальмозанского дунит-клинопироксенитового массива – крупнейшего источника россыпной платины

(Корякия) и Кондёрского массива (Алданский щит). Химический состав исследованных проб по данным микрорентгеноспектрального анализа соответствует твердым растворам в ряду $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--MgCr}_2\text{O}_4\text{--FeAl}_2\text{O}_4\text{--FeCr}_2\text{O}_4\text{--MgFe}_2\text{O}_4$, с достаточно широкими вариациями составляющих компонент ($\text{Fe}=0,20\div0,80$, $\text{Cr}=0,24\div1,60$ ф. ед.). Анализ и сопоставление полученных экспериментальных данных позволяет констатировать, что в изученной выборке проб можно выделить как минимум пять (I–V) различных типов спектров – «нормальные», «аномальные» и «суперпозиционные, двухфазные» (рис. 1).

Спектры I–III типа (далее «нормальные») наблюдались в пробах парамагнитной хромшпинели низкой (I тип спектра), средней (II тип) и высокой (III тип) хромистости (железистости), соответственно (см. рис. 1). Спектры, подобные приведенным на рис. 1, имеет до 95 % исследованных нами хромшпинелей из уральских и сибирских массивов. Все спектры плохо раз-



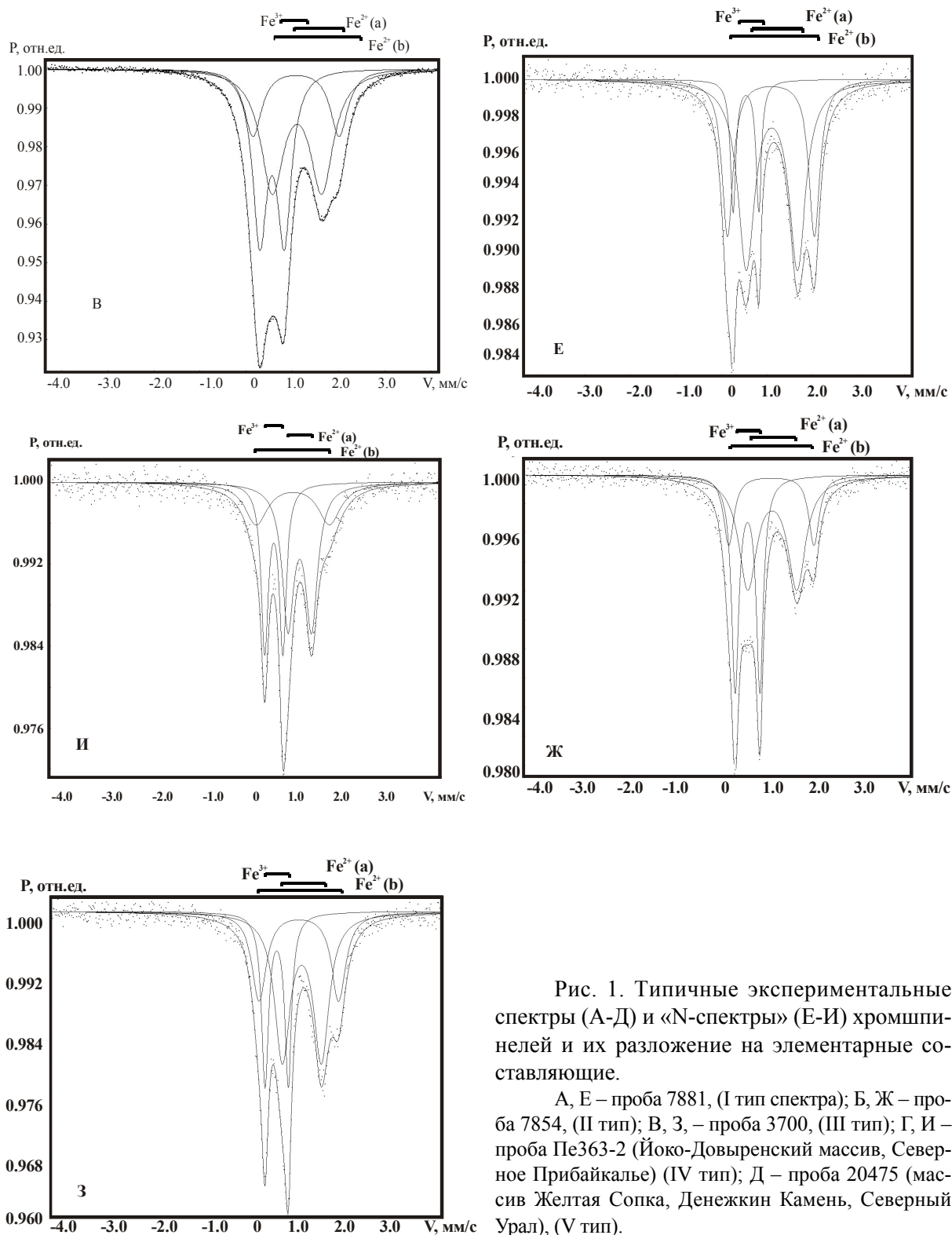


Рис. 1. Типичные экспериментальные спектры (А-Д) и «N-спектры» (Е-И) хромшпиннелей и их разложение на элементарные составляющие.

А, Е – проба 7881, (I тип спектра); Б, Ж – проба 7854, (II тип); В, З, – проба 3700, (III тип); Г, И – проба Пе363-2 (Йоко-Довыренский массив, Северное Прибайкалье) (IV тип); Д – проба 20475 (массив Желтая Сопка, Денежкин Камень, Северный Урал), (V тип).

решены; представляют из себя сложную суперпозицию сильно перекрывающихся дублетов разной интенсивности от ионов окисного и закисного железа, занимающих структурные позиции, различающиеся как ближним, так и средним (дальним?) порядком. При их аппрок-

симации суперпозицией лоренцевых дублетов удается достаточно четко выделить вклад от ионов окисного железа. С уменьшение в пробах содержания хрома и железа (с ростом содержания алюминия) интенсивность дублета от ионов Fe^{3+} , как правило, снижается, при этом

его присутствие на спектрах фиксируется лишь по асимметрии спектра в низко- и высокоскоростной области. Этот факт вполне понятен, ибо, как правило, с ростом содержания алюминия снижается железистость проб и степень окисления в них железа. При аппроксимации спектров дискретным набором компонент использован алгоритм обсчета, аналогичный предложенному в работе [Мацюк и др., 1989] и состоящий из нескольких этапов: первичное выделение двух симметричных дублетов, соответствующих разнозарядным ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} , последующее последовательное добавление новых симметричных дублетов с усредненным значением изомерного сдвига, которое соответствует ионам Fe^{2+} , до тех пор пока не получается приемлимое значение параметра s^2 . При этом разделить сильно уширенный спектр от ионов Fe^{2+} на такое число дублетов, параметры которых хорошо воспроизводились бы при повторных записях и зависели бы, по возможности плавно от химического состава минерала, практически невозможно. Таким образом, сопоставление отдельных дублетов в спектрах с определенными структурными конфигурациями ионов Fe^{2+} – с определенным ближним и средним (дальним?) порядком необоснованно. В модели трех дублетов в подавляющем большинстве образцов удавалось достичь вполне удовлетворительного согласия расчетных и экспериментальных данных. Первый дублет с меньшими значениями изомерного сдвига и квадрупольного расщепления приписан ионам Fe^{3+} , ширина его линий не превышает 0,35 мм/с. Два дублета с большими значениями IS и QS и шириной линий до 1,0 мм/с и выше приписаны ионам Fe^{2+} . При различных стартовых условиях аппроксимации и в моделях с разным числом дублетов площади компонент, связанных с ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} и, соответственно, степень окисления железа, удовлетворительно согласуются друг с другом: различия по значению степени окисления железа не превышают 3 %. Отметим при этом, что при различных стартовых условиях аппроксимации и в моделях с разным числом дублетов сверхтонкие параметры спектров могут значительно варьировать. Основной причиной столь неустойчивого разложения экспериментального спектра на компоненты является «гладкость» функции распределения – отсутствие на ней ярко выраженных максимумов и перегибов.

Спектры IV типа (далее «аномальные») наблюдались в единичных пробах хромшпинелей; форма спектра носит достаточно индивидуальный характер. На рис. 1 приведен один из таких спектров для пробы Йоко-Довыренского массива; он удовлетворительно аппроксимируется тремя дублетами, причем два из них могут быть сопоставлены с ионами окисного железа, занимающие, по-видимому, тетра- и октаэдрические позиции структуры. Заметим, что согласно [Andreozzi et al., 2001] в синтетических монокристаллах состава благородная шпинель-магнезиоферрит, имеющих подобные спектры, ионы Fe^{3+} распределены по тетраэдрическим позициям для образцов с малым содержанием магнезиоферритной компоненты, и это упорядочение растет с ростом содержания магнезиоферрита в растворе. В изученных нами природных образцах отношение ионов Fe^{3+} в тетраэдре и октаэдре составляет величину 4:5; при этом доля ионов закисного железа не превышает 10 % (в цитированной работе их доля была практически нулевой). Несколько иной, но тоже аномальный спектр наблюдался нами и у хромшпинели из Хадатинского офиолитового аллохтона (Северный Урал); в нем соотношение элементарных дублетов от ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} существенно отличается от такового в нормальном спектре. При обработке аномальных спектров в модели дискретных компонент удовлетворительная аппроксимация достигается, как правило, при использовании трех или четырех дублетов, соответствующих разным ядерным состояниям окисного и закисного железа, однако выбор числа дублетов и их стартовых расчетных параметров достаточно индивидуален для каждой пробы.

Спектры V типа (далее «суперпозиционные, двухфазные») наблюдались у проб хромшпинелей из Нижне- и Восточнотагильского массива, из массива Желтая Сопка (Денежкин Камень), из массива Кондер и др. (см. рис. 1); они представляют собой суперпозицию двух вкладов, обусловленных двумя равновесными (?) шпинелевыми фазами – парамагнитной и магнитоупорядоченной составляющими. Вид спектра от парамагнитной фазы близок к описанным выше нормальным спектрам I–III типа. Два дополнительных секстета линий А и В связаны с магнитоупорядоченной составляющей – обращенной шпинелью AB_2O_4 , по составу, видимо, близкой к хроммагнетиту. Использование различных методических приемов

для разделения проб шпинелей по магнитным свойствам не приводило к значимым изменениям соотношения дублетов и секстетов на спектрах, т. е. выделить парамагнитную шпинель в чистом виде нам не удавалось. Можно предположить, что процесс фазового распада этих проб находится на самом начальном этапе, иными словами кластеры магнитоупорядоченной фазы имеют микро- или наноразмерность. Спектр от парамагнитной фазы удовлетворительно аппроксимируется суперпозицией трех дублетов с параметрами, близкими к таковым в однофазной парамагнитной хромшпинели; степень окисления железа в хромшпинелевой фазе, как правило, высокая и может достигать 40 % и выше. Два секстета линий А и В на спектре связаны с обращенной шпинелью AB_2O_4 (магнетитом): А-секстет от ионов Fe^{3+} в тетраэдрической позиции А имеет большее значение сверхтонкого поля (как правило, порядка 485 против 450 кЭ для спектра В) и меньшую (почти в два раза для случая стехиометрических магнетитов) площадь, чем В-секстет от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрической позиции В. По мессбауэровским данным ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в позиции В неразличимы ввиду быстрого электронного обмена между ними; их эффективный заряд принимается равным +2,5. В пробе магнетита (см. рис. 1) отношение площадей секстетов составляет величину 0,63, в других исследованных нами хроммагнетитах из ультрамафитов Урала отношение площадей достаточно значимо варьировало (от 0,25 до 0,69 и даже 1,12). Это связано с различием содержаний в структуре минерала как изоморфных примесей ионов d-металлов (Mn, Mg, Cr, Co и других), так и вариациями отклонения матрицы от стехиометрии, различиями в отношении числа ионов Fe^{2+}/Fe^{3+} в позиции В от 1:1. В стехиометрических магнетитах отношение секстетов равно 0,505, в магнийсодержащих ($MgO=1\%$) – 0,602, в марганецсодержащих ($MnO=3,78\%$) – 0,483. По данным [Sorescu et.al., 2003] для синтетических магнетитов с примесью кобальта это отношение принимает значения от 0,66 до 4,0 в зависимости от содержания кобальта; замещение железа на хром также значимо влияет на отношение $S_A:S_B$, напротив замещение $Fe\otimes Mn$ влияет менее значимо.

Математическое улучшение разрешения спектров. Наряду с традиционной аппроксимацией спектров дискретным набором дублетов нами был также применен расчетный

подход при их обработке, основанный на выделении «N-спектра» (см. рис. 1) – сужения слагающих его компонент. Видно, что при этом отношение сигнал/шум значительно (более чем в 3-5 раз) ухудшается, но максимумы и перегибы выделяются в более явной форме, чем на исходных спектрах. Этим максимумам и перегибам можно поставить в соответствие дублеты от ионов Fe^{+3} и Fe^{+2} . Более явная форма N-спектра с максимумами и перегибами делает более обоснованным выбор величин стартовых значений сверхтонких параметров при их численной аппроксимации набором дублетных компонент. Для части проб хромшпинелей использование N-процедуры при обработке позволило более однозначно определить модельное приближение и корректнее оценить значения квадрупольного расщепления, сдвига и относительной площади дублетов.

Восстановление и анализ функции распределения сверхтонких параметров спектров. Нами выполнены расчеты распределения наиболее вероятных компонент спектра, различающихся по изомерному сдвигу и квадрупольному расщеплению $P(QS)$, с использованием программы О.А. Баякова. На рис. 2 представлены функции распределения квадрупольных расщеплений $P(QS)$ и $P_N(QS)$ ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} для пяти хромшпинелей: трех проб с нормальными спектрами и пробы с аномальным спектром. В пробе с низкой степенью окисления железа (12 %) функция распределения $P(QS)$ ионов Fe^{+2} ($IS=0,943$ мм/с) имеет достаточно широкий спектр возможных значений QS с максимумами в области 1,15 и 1,80 мм/с (см. рис. 2), соответствующие ионам закисного железа в тетраэдрах с различными параметрами второй и последующих координационных сфер. На крыле кривой $P(QS)$ в области низких значений QS намечается перегиб при 0,5-0,7 мм/с. Полученные значения максимумов и точки перегиба на функции распределения $P(QS)$ дают величины стартовых значений $IS_{\text{старт}}$ и $QS_{\text{старт}}$ при аппроксимации спектра дискретным набором дублетов. Подобная аппроксимация показала, что в процессе расчета дублет с значением $QS=0,5-0,7$ мм/с вырождается. Вследствие этого придавать кристаллохимический смысл, как соответствующим ионам закисного железа в тетраэдрах с различными параметрами второй и последующих координационных сфер, всем значениям локальных максимумов и перегибов на кривой $P(QS)$ представляется,

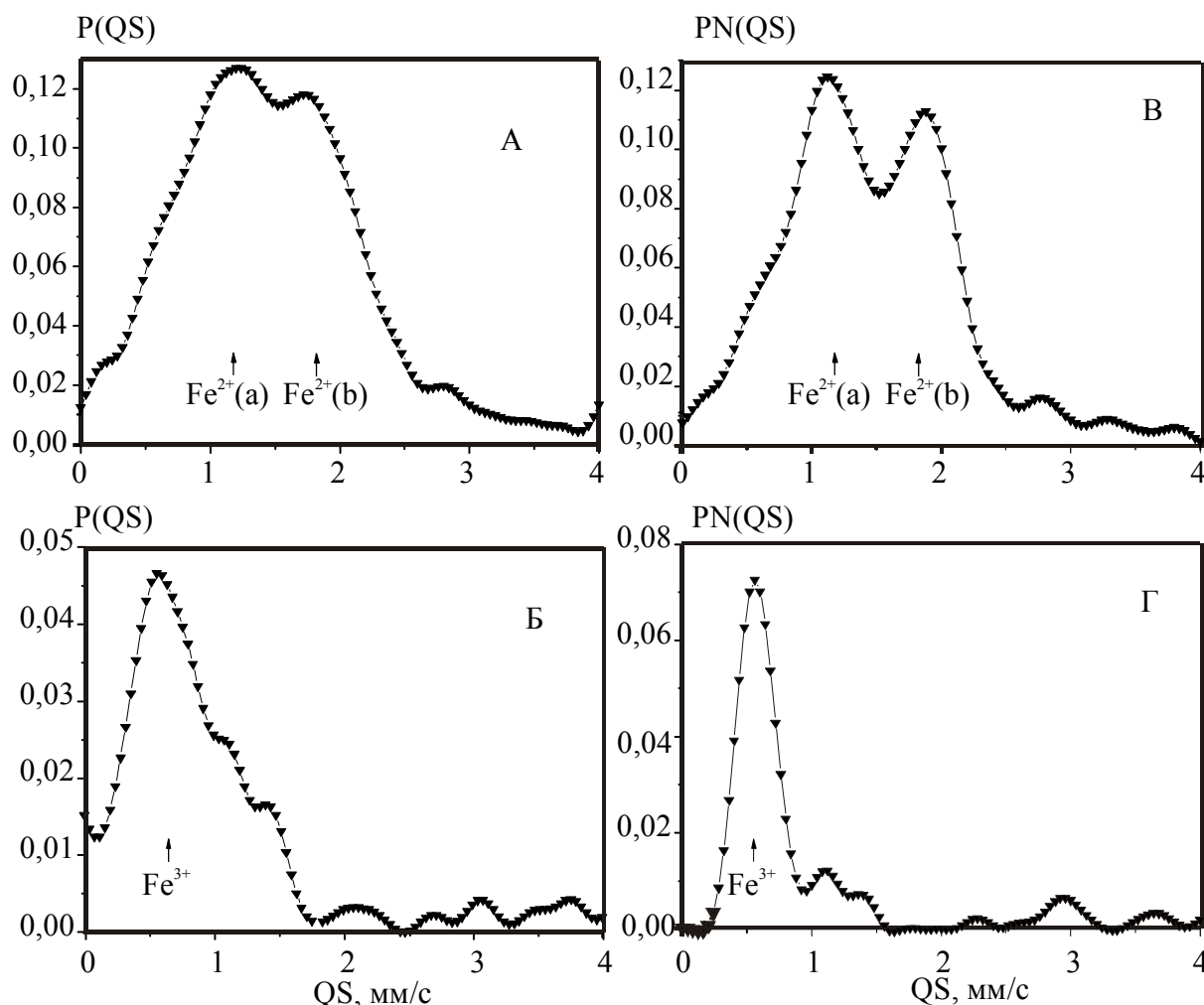


Рис. 2. Типичные функции распределения QS Fe^{2+} (а, в) и Fe^{3+} (б, г) исходных (а, б) и N-спектров (в, г) хромшпинели 8879 (I тип спектра).

на наш взгляд, необоснованным. Полученные нами максимумы в области 1,15 и 1,80 мм/с качественно согласуются с величинами QS ионов $\text{Fe}^{2+}(\text{a})$ и $\text{Fe}^{2+}(\text{b})$, полученными нами при дискретной аппроксимации для данного образца. Интересная информация сосредоточена, на наш взгляд, в форме распределения $P(\text{QS})$; видно, что оно является суперпозицией двух колоколообразных кривых с отмеченными выше максимумами и с ширинами на половине высоты порядка 1,0 и 0,8 мм/с. Значения ширин распределения характеризуют локальные неоднородности структурных позиций ионов закисного железа в пробах, обусловленные различиями в их второй координационной сфере. Повышенное значение ширины колоколообразных кривых в распределении $P(\text{QS})$ свидетельствует о том, что для иона Fe^{2+} реализуется несколько неэквивалентных позиций, в которых сочетание ка-

тионов $\text{Fe}^{3+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ в его второй сфере различно. На рис. 2 приведена функция распределения $P_N(\text{QS})$ ионов Fe^{2+} ($\text{IS}=0.932$ мм/с) в той же пробе хромшпинели после N-процедуры сужения резонансных линий спектра. Видно, что на распределении более явно выделяется два разрешенных максимума 1,15 и 1,80 мм/с; их значения хорошо согласуются с таковыми, приведенными выше для распределения $P(\text{QS})$.

В пробах со средним и высоким значением степени окисления железа функции распределения $P(\text{QS})$ ионов Fe^{2+} имеют несколько иной вид – наряду с явным, основным максимумом в области $\text{QS}=1,0$ мм/с выделяется несколько локальных максимумов (точек перегиба) как с более низкими, так и более высокими значениями QS. Однако, как нам представляется, придавать физический смысл дублетам

со всеми подобными значениями QS необоснованно. Тем не менее не вызывает сомнений тот факт, что при повышении железности и степени окисления железа в пробе форма функции распределения P(QS) ионов Fe^{+2} усложняется.

В пробе со спектром аномальной формы функция распределения P(QS) ионов Fe^{+2} (при значениях $\text{IS}=0,216$ мм/с, соответственно) имеют существенно иной вид (см. рис. 2); они могут быть описаны одной достаточно узкой (с шириной на половине высоты порядка 0,6-0,9 мм/с) колоколообразной кривой с максимумом в области $\text{QS}=0,6-0,8$ мм/с; при этом на крыльях явно намечаются перегибы. Исходя из вида распределений P(QS), спектр пробы должен удовлетворительно моделироваться одним дублетом, связанным с ионами закисного железа, что и реализуется при расчетах. Физического смысла перегибы на крыльях распределений не несут.

В пробе с низкой степенью окисления железа функция распределения P(QS) ионов Fe^{+3} ($\text{IS}=0,367$ мм/с) имеет вид одной колоколообразной кривой с максимумом в области $\text{QS}=0,5$ мм/с и несколькими перегибами на ее крыле. Центральный максимум вполне понятен – он соответствует ионам окисного железа в октаэдрах. Величины $\text{IS}=0,367$ мм/с и $\text{QS}=0,5$ мм/с – стартовые значения для ионов Fe^{+3} при аппроксимации спектра дискретным набором дублетов. Качественно величина $\text{QS}=0,5$ мм/с согласуется с таковой, полученной выше для ионов Fe^{+3} в данном образце. Значения локальных максимумов (перегибов) на распределении P(QS) интерпретировать, как связанные с различными параметрами второй и последующих координационных сфер ионов окисного железа в октаэдрах, не корректно. Относительно невысокая величина ширины распределения P(QS) ионов Fe^{+3} (порядка 0,5 мм/с) свидетельствует о незначительных неоднородностях локальных структурных позиций ионов окисного железа в пробе. В пробах со средней и высокой степенью окисления железа функции распределения P(QS) ионов Fe^{+3} имеют практически такой же вид: максимум достаточно узких колоколообразных кривых лежит в области $\text{QS}=0,5$ мм/с, на их крыльях в области высоких значений QS намечаются перегибы. Таким образом, повышение в хромшпинелях содержания окисного железа в явной форме на вид функции распределения P(QS) не влияет.

В пробе со спектром аномальной формы функции распределения P(QS) ионов Fe^{+3} имеют несколько иной вид, явно проявляются два колоколообразных компонента с максимумами в области 0,4 и 0,8 мм/с (присутствует две дискретных компоненты для ионов Fe^{+3}).

Выводы. Таким образом, дискретное разложение экспериментального спектра на отдельные компоненты в случае широких резонансных линий не позволяет произвести однозначное разбиение спектра на отдельные компоненты, соответствующие неэквивалентным позициям ионов железа. Величина ошибки χ^2 не является окончательным критерием разбиения. N-процедура сужения резонансных линий позволяет в случае плохо разрешенного спектра и достаточной статистики произвести выделение отдельных компонент спектра и определить их параметры. Анализ функции распределения квадрупольных расщеплений в различных пробах позволяет в случае недостаточной статистики и значительной ширины компонент проанализировать их вариации по пробам, в частности, влияние состава проб, степени окисления железа, а также более обоснованно получить величины стартовых значений $\text{IS}_{\text{старт}}$ и $\text{QS}_{\text{старт}}$ для аппроксимации спектра дискретным набором дублетов. На основе восстановления и анализа функций распределения квадрупольного расщепления и сдвига спектров хромшпинелей из ультрамафитов Урала показано, что пробы характеризуются значительной локальной неоднородностью позиций. Форма функций распределения значительно меняется в исследованной выборке проб, что может быть использовано при оценках локальной неоднородности и дефектности кристаллов.

Неоценимую помощь при выполнении работы оказали И.С. Чашухин, Е.В. Пушкарев, А.А. Ефимов, О.А. Баюков и Г.В. Новиков, авторы выражают им свою искреннюю признательность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 04-05-64346), программы Отделения наук о Земле РАН «Экспериментальные исследования эндогенных процессов», гранта Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-4210.2006.5 и гранта Минобрнауки РНП.2.1.1.1840.

Список литературы

- Новиков Г.В. Метод анализа слаботоразрешенных спектров // Институт экспериментальной минералогии АН СССР. Рук. Деп. ВИНТИ. № 4. Наука. 1987. С. 112-В 87.
- Andreozzi G.B., Princivalle F., Skogby H. et al. Cation ordering and structural variations with temperature in MgAl_2O_4 spinel: an X-ray single-crystal study // *Am. Mineral.* 2000. V. 85. P. 1164-1171.
- Andreozzi G.B., Halenius U., Skogby H. Spectroscopic active $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ - $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ clusters in spinel-magnesioferrite solid-solution crystals: a potential monitor for ordering in oxide spinels // *Phys. Chem. Miner.* 2001. V. 28. P. 435-444.
- Andreozzi G.B., Bosi F., Garramone F. Synthetic spinels in the $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ system. II. Preliminary chemical and structural data of hercynite and magnesioferrite samples // *Period. Mineral.* 2001. V. 70. P. 193-204.
- Andreozzi G. B., Princivalle F., Skoby H. et al. Compositional dependence of cation distribution in some synthetic $(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ spinels // *Eur. J. Mineral.* 2001. V. 13. P. 391-402.
- Canil D., Virgo D., Scarfe C.M. Oxidation state of mantle xenoliths from British Columbia, Canada // *Contrib. Mineral Petrol.* 1990. V. 104. P. 453-162.
- Carbonin S., Russo U., Della Giusta A. Cation distribution in some natural spinels from X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy // *Mineral. Mag.* 1996. V. 60. P. 355-368.
- Carbonin S., Menegazzo G., Lenaz D. et al. Crystal chemistry of two detrital Cr-spinels with unusual low values of oxygen positional parameter: oxidation mechanism and possible clues to their origin // *N. Jb. Mineral Mh.* 1999. P. 359-371.
- Dyar M.D., McGuire A.V., Zeigler R.D. Redox equilibria and crystal chemistry of coexisting minerals from spinel Iherzolite mantle xenoliths // *Am. Mineral.* 1989. V. 74. P. 969-980.
- Galvao Da Silva E., Aloras A., Speziali N.Z. Mossbauer effect study of natural chromites of Brazilian and Philippine origin // *Appl. Phys.* 1980. V. 22. P. 389-392.
- Larsson L., O'Neill H.St.C., Annersten H. Crystal chemistry of synthetic hercynite (FeAl_2O_4) from XRD structural refinements and Mossbauer spectroscopy // *Eur. J. Mineral.* 1994. V. 6. P. 39-51.
- Lucchesi S., Amoriello M., Della Giusta A. Crystal chemistry of spinels from xenoliths of the Alban Hills volcanic region // *Eur. J. Mineral.* 1998. V. 10. P. 473-482.
- Lucchesi S., Della Giusta A., Russo U. Cation distribution in natural Zn-aluminate spinels // *Mineral. Mag.* 1998. V. 62. P. 41-54.
- Lucchesi S., Russo U., Della Giusta A. Cation distribution in natural Zn-spinels: franklinite // *Eur. J. Mineral.* 1999. V. 11. P. 501-511.
- Menegazzo G., Carbonin S. Oxidation mechanism in Al-Mg-Fe spinels. A second stage: a- Fe_2O_3 exsolution // *Phys. Chem. Mineral.* 1998. V. 25. P. 541-547.
- Menegazzo G., Carbonin S., Della Giusta A. Cation and vacancy distribution in an artificially oxidized natural spinel // *Mineral. Mag.* 1997. V. 61. P. 411-421.
- Mitra S., Pal T., Pal T.N. Electron localisation at B-site: a concomitant process for oxidation of Cr-spinels to a partly inverse form // *Solid State Commun.* 1991. V. 77. P. 297-301.
- O'Neill H.St.C., Annersten H., Virgo D. The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe_2O_4) from powder XRD structural refinements and Mossbauer spectroscopy // *Am. Mineral.* 1992. V. 77. P. 725-740.
- O'Neill H.St.C., Dollase W.A. Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , Fe_3O_4 and the temperature dependence of the cation distribution in ZnAl_2O_4 // *Phys. Chem. Miner.* 1994. V. 20. P. 541-555.
- Ping J.Y., Rancourt D.G., Stadnik Z.M. Voigt-based methods for arbitrary shape quadrupole splitting distributions (QSDs) applied to quasicrystals // *Hyper. Inter.* 1991. V. 69. P. 493-496.
- Rancourt D.G., Ping J.Y. Voigt-based method for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mossbauer spectroscopy // *Nucl. Instru. Meth. Phys. Res. (B).* 1991. V. 58. P. 85-97.
- Rancourt D.G. Mossbauer spectroscopy of minerals: I. Inadequacy of Lorentzian-line doublets in fitting spectra arising from quadrupole splitting distributions // *Phys. Chem. Miner.* 1994. V. 21. P. 244-249.
- Redfern S.A.T., Harrison R.J., O'Neill H.St.C. et al. Thermodynamics and kinetics of cation ordering in MgAl_2O_4 spinel up to 1600 °C from in situ neutron diffraction // *Am. Mineral.* 1999. V. 84. P. 299-310.
- Sorescu M., Tarabasanu-Mihaila D.,

- Diamandescu L.* A mossbauer study of manganese-doped magnetite // *Materials Letters*. 2003. V. 57. P. 1867-1869.
- Waerenborgh J.C., Figueiredo M.O., Cabral J.M.P. et al.* Powder XRD structure refinements and ^{57}Fe Mossbauer effect study of synthetic $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) spinels annealed at different temperatures // *Phys. Chem. Mineral.* 1994. V. 21. P. 460-468.
- Wood B.J., Virgo D.* Upper mantle oxidation state: ferric iron contents of lherzolite spinels by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities // *Geochim. Cosmochim. Acta* 53. P. 1277-1291.