

Полнопрофильный анализ рентгенограмм хромитов месторождений фенноскандии

Мошкина Е.В. (1), Фофанов А.Д. (1),
Светов С.А. (ssvetov@krc.karelia.ru) (2),

(1) Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск

(2) Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ грант: 01-05-64228, 02-05-06207

Введение

Шпинели являются важными минералами и промышленными материалами, так как они используются в качестве полупроводников, магнитных и огнеупорных материалов, пигментов и т.д. Именно шпинели обуславливают магнетизм горных пород, являются основными рудами, из которых извлекают некоторые элементы. Шпинелиды также встречаются в вулканических и метаморфических породах в качестве акцессорных минералов.

Минералы группы шпинели представляют собой двойные окислы с общей формулой $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). Элементарная ячейка шпинели образована плотнейшей кубической трехслойной упаковкой 32 анионов кислорода, 8 тетраэдрическими (Т) и 16 октаэдрическими (М) позициями, занимаемыми катионами X^{2+} и Y^{3+} . В нормальной шпинельной структуре все двухвалентные катионы занимают Т-позиции, а трехвалентные – М-позиции. В обращенной шпинельной структуре 8 атомов Y^{3+} находятся в Т-позициях, а 8 атомов X^{2+} и 8 атомов Y^{3+} беспорядочно распределены в М-позициях. Частично обращенные шпинели описываются инверсионным параметром x , который соответствует коэффициенту заполнения трехвалентными катионами тетраэдрической позиции. Вместе с периодом элементарной ячейки a и степенью инверсии x , параметр u , определяющий координаты атомов кислорода в реальной структуре шпинели, является важнейшей характеристикой, необходимой для расчетов и прогноза свойств соединения. Детально структура шпинели описана как отечественными [1], так и зарубежными авторами [2-5].

Определение катионного распределения по кристаллографическим позициям структуры шпинели очень важно для характеристики геологических и технологических материалов.

Несмотря на простоту шпинельной структуры, определение катионного распределения по Т и М позициям в зависимости от температуры и давления представляет собой довольно сложную задачу. Распределение катионов (при заданных температуре и давлении) определяется термодинамической стабильностью минерала через конфигурационную энтропию. Она может быть найдена путем минимизации энергий, связанных с различным распределением катионов в зависимости от того, окружены они электрическим полем тетраэдра или октаэдра. [6]. Определение катионного распределения и рационализация законов, управляющих этим процессом, представляют значительный шаг на пути корректной интерпретации термобарической истории шпинельных минералов. Различные авторы исследовали катионное распределение в структуре шпинели (в основном синтетические шпинели, содержащие Mg, Fe, и Al), применяя различные методики: нейтронографию [7,8], мессбаэровскую спектроскопию [9,10], ядерный магнитный резонанс [11], порошковую и монокристаллическую рентгенографию [12,13].

Природные хромшпинелиды представляют собой многокомпонентные твердые растворы с общей формулой $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$. В состав минералов изоморфно в небольших количествах входят также Zn, Ni, Ti, Co, Mn и др. [14]. Установлено [14,15], что состав хромитов хорошо коррелирует с составом вмещающих пород. Так в ультраосновных породах офиолитовой ассоциации шпинелиды представлены преимущественно магно-алюмо-хромитом с широкими вариациями соотношения Cr и Al. В породах расслоенных интрузий тренды дифференциации имеют более сложный характер. Ранний акцессорный шпинелид в ультраосновных породах отвечает алюмохромиту, а более поздний рудный хромит – магно-алюмо-хромиту. По мере перехода к основным породам увеличивается содержание в шпинелидах железа и их состав меняется от хромита до феррихромита и титаномагнетита. Уникальными образованиями являются акцессорные шпинелиды субщелочных ферропикритовых ассоциаций, представленные фазами ряда хромит-ульвошпинель [15].

В работе методом полнопрофильного анализа рентгенограмм порошковых образцов впервые проведено уточнение распределения катионов по шпинельным позициям в природных хромитах разных месторождений с целью обнаружения зависимости данного распределения от условий образования минералов.

Образцы

Исследования физических и структурных свойств хромитов предопределяет необходимость выделения мономинеральных фракций, специально разработанная схема выделения которых описана ранее [14,16,17].

Исследуемые хромшпинелиды представляли собой монофракции хромитов, выделенные из руд следующих объектов: Сопчеозерское месторождение Дунитового блока Мончеплутона; рудопоявления пластовых и жильных руд расслоенного серпентинит-дунит-бронзититового массива Падос и месторождение Кемпирсай, приуроченное к офиолитовому комплексу серпентинитов, дунитов и гарцбургитов. Образцы руд были отобраны из керна буровых скважин или карьеров.

Ранее [14] было проведено минералогическое изучение образцов методами электронной и оптической микроскопии. Анализ химического состава выделенных монофракций производился на микрозонде Cameca MS-46 (Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты) [14].

Таблица 1. Химический состав рудных хромитов (в мас. %), по данным микрозондового анализа [14].

№ образца	Зо на	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO	ZnO	NiO	TiO ₂	Сумма	FeO*	Fe ₂ O ₃ *
Кемп-4		60,09	7,89	13,24	13,19	0,12		0,13	0,1	94,76	11,26	1,93
С-1585/132.6		58,15	10,43	13,99	14,52	0,49		0,17		97,85	11,13	3,39
С-1508/50.8		56,06	12,37	15,65	13,89	0,33		0,17	0,22	98,68	9,44	4,45
М-36		51,87	7,36	12,79	25,88	0,02	0,09	0,12	0,57	98,72	13,77	12,11
К-132/1а	Ц	35,31	11,41	6,37	45,37	0,89		0,07	0,16	99,58	23,59	21,78
К-132/1а	К	26,33	0,36	3,1	64,58	0,97		0,32	0,14	95,8	25,61	38,96
К-132/1б	Ц	31,94	10,93	6,35	47,17	0,94		0,05	0,18	97,56	22,92	24,24
К-132/1б	К	26,02	0,28	2,57	64,08	0,86		0,45	0,3	94,57	26,13	37,95
П-103.1/15а	Ц	50,54	11,85	7,71	25,14	1,2	1,3	0,03	0,61	98,38	19,85	5,29
П-103.1/15а	К	40,61	0,25	3,17	53,17	1,33	0,49	0,4	0,51	99,92	26,04	27,13
П-103.1/15б	Ц	50,81	10,06	6,81	27,25	0,66	1,82	0,63	0,24	98,28	20,09	7,16
П-103.1/15б	К	22,86	0,24	3,14	64,59	0,42	0,5	0,42	0,59	92,74	24,97	39,61
П-103.1/15в	Ц	52,66	10,31	6,53	25,87	0,64	1,82	0,05	0,24	98,14	21,05	4,82

П-103.1/15в	К	42,24	0,43	3,85	48,62	1,61	0,53	0,27	0,48	98,02	24,15	24,47
-------------	---	-------	------	------	-------	------	------	------	------	-------	-------	-------

Примечание: Кемп-4 – хромит в массивной, крупнозернистой руде из карьера месторождения Кемпирсай (Казахстан); С-1585/132.6 и С-1508/50.8 – хромит в прослойках богатой полосчатой руде из центральной части месторождения Сопча, Мончеплутон (Кольский п-ов), керн буровых скважин; М-36 – нодулярный хромитит из зоны переслаивания бронзититов и гарцбургитов, г. Кумужья, Мончеплутон (Кольский п-ов), глыба; К-132/1 – сложнзональный хромит в жильной метаморфизованной руде из рудопоявления массива Падос, канава (Кольский п-ов) (а и б – разные части образца); П-103.1/15 – зональный хромит в массивной пластовой руде из рудопоявления массива Падос (Кольский п-ов), коренной выход (а – нижняя, б – центральная и в – верхняя часть 8-см пласта). FeO^* и $Fe_2O_3^*$ – расчет на стехиометрический состав. Образцы В.Ф.Смолькина, аналитики: Я.А. Пахомовский, С.А. Ряженова (ГИ Кольского НЦ РАН). Номера проб идентичны в **табл. 1-3**.

Магнитная сепарация в слабых и сильных магнитных полях позволила выявить в образцах хромитов из месторождения Падос фракции хромитов с различными свойствами. Измерение магнитной восприимчивости мономинеральных фракций минералов проводилось на каппометре ИМВ-2, а электрического сопротивления тераомметром Е6-13А двухэлектродным методом. Условия измерения учитывали размерность частиц, постоянство уплотнения и веса, что позволяет получать (**табл. 2**) устойчивые результаты измерений [14].

Таблица. 2. Магнитная восприимчивость и электрическое сопротивление концентрата хромита из руд

Образец	Магнитная восприимчивость ($\chi \times 10^{-6}$)	Электрическое сопротивление (Ом)
Кемп- 4	400	$4,6 \times 10^9$
С- 1585/132.6	87	$5,2 \times 10^9$
С- 1508/50.8	180	$7,8 \times 10^9$
М- 36	58	$1,75 \times 10^9$
К-132/1 (К)	31000	$10,0 \times 10^7$
К-132/1 (Ц)	455	$4,5 \times 10^9$
П-103.1/15 (К)	53000	$10,0 \times 10^7$
П-103.1/15 (Ц)	120	$3,75 \times 10^9$

Примечание: размер частиц хромита в монофракции – 0,1 мм.

Методика эксперимента

Рентгеноструктурные исследования проводились на кафедре физики твердого тела в ПетрГУ (г. Петрозаводск). Перед проведением рентгеноструктурных исследований пробы подверглись размельчению в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Дисперсность порошка контролировалась по рентгенограммам, полученным фотометодом в камере КРОС-1. Порошки перетирались до тех пор, пока линии на рентгенограммах не становились сплошными. Полученный порошок накладывался в стандартную кювету, смазанную раствором клея БФ в спирте. После выравнивания поверхности препарата без прессования (во избежание текстурирования) и высушивания объекты были готовы к съемке. При всех вариантах рентгенографирования порошковые пробы вращались вокруг нормали к их поверхности.

Для определения периодов элементарных ячеек исследуемых минералов проводилось рентгенографирование препаратов на автоматизированной установке ДРОН-4.07 в медном монохроматизированном излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в интервале

углов 2θ области прецизионности: $70 - 150^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем набора импульсов в каждой точке 15с. В качестве стандарта использовался кварц. Из рентгенограммы были рассчитаны положения центров тяжести дифракционных линий. Периоды элементарных ячеек рассчитывались МНК по десяти самым интенсивным линиям хромита, зарегистрированным в вышеуказанном интервале углов 2θ .

Для уточнения структурных характеристик минералов проводилось рентгенографирование на автоматизированной установке ДРОН-3.0 с использованием MoK_α -излучения ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$). Применение излучения с более короткой длиной волны приводит к тому, что дифракционные линии на рентгенограмме смещаются в сторону меньших углов 2θ и в область исследования попадает большее количество дифракционных профилей, участвующих в процедуре уточнения структуры. Проблема перекрытия дифракционных пиков не существенна, так как хромит обладает структурой с высокой степенью симметрии и поэтому на рентгенограмме перекрывается относительно небольшое число пиков. Рентгенографирование препаратов производилось в интервале углов 2θ : $5^\circ - 72^\circ$. Регистрация интенсивностей отдельных пиков происходила с шагом $0,02^\circ$ по углу 2θ , область фона сканировалась с шагом $0,1^\circ$. Было произведено по два последовательных сканирования каждого препарата, чтобы уменьшить систематическую погрешность в интенсивности первичного пучка рентгеновских лучей и возможные флуктуации интенсивности.

Обработка результатов рентгенографического эксперимента проводилась с использованием пакетов программ КОМФИЗ (НПО «Буревестник»), X-RAY (КФТТ ПетрГУ). Для реализации процедуры полнопрофильного анализа использовалась программа PDR, разработанная А.Б.Товбисом (ИК РАН).

Для описания формы дифракционного пика была выбрана функция, *Пирсон VII*, так как она наиболее адекватно описывает форму дифракционных профилей на экспериментальных рентгенограммах исследуемых образцов. Фон включался в полную процедуру уточнения и описание фона производилось с помощью полинома шестой степени. Так как на экспериментальных рентгенограммах форма линий на малых углах была асимметричной, то для отражений с углами $2\theta < 30^\circ$ уточнялся параметр асимметрии. Уточнялись также параметры, учитывающие сдвиг дифракционной линии за счет различного рода геометрических aberrаций: смещения нуля счетчика; смещения плоскости образца с оси вращения ГУРа и поглощения в образце. При уточнении координаты кислорода программой рассчитывались также следующие межатомные расстояния в структуре: *T-O* (катион в Т-позиции – кислород) и *M-O* (катион в М-позиции – кислород). Исходя из этих значений, производился расчет кислородного параметра [1]:

$$u = \frac{33\sqrt{\frac{64}{11}}(M-O)^2 - \frac{512}{363}(T-O)^2 + 84\sqrt{3}(T-O)}{4\left(33\sqrt{\frac{64}{11}}(M-O)^2 - \frac{512}{363}(T-O)^2 + 40\sqrt{3}(T-O)\right)}$$

Многочисленные экспериментальные данные [19], а также расчеты, основанные на теории кристаллического поля, показали, что Cr, Mn^{2+} и Ti в шпинельной структуре оказывают сильное предпочтение к октаэдрическому окружению. Остальные катионы, хотя и имеют общее предпочтение для определенной координации (так Zn и Mg «предпочитают» тетраэдрическую координацию, а Al и Fe^{3+} - октаэдрическую), могут занимать обе позиции. Этот факт учитывался как при распределении катионов по позициям в структуре перед процедурой уточнения, так и в ходе самого уточнения коэффициентов заполнения. Исходя из данных микронзондового анализа (табл.1), были произведены пересчеты содержания всех элементов в атомные проценты и расчет их количества, приходящегося на формульную единицу нормальной шпинели стехиометрического состава:

Кемп- 4	$Fe_{0,323}^{2+}Mg_{0,677}^{2+}(Cr_{0,814}^{3+}Al_{0,159}^{3+}Fe_{0,027}^{3+})_2O_4$
С- 1585/132.6	$Fe_{0,315}^{2+}Mg_{0,685}^{2+}(Cr_{0,756}^{3+}Al_{0,202}^{3+}Fe_{0,042}^{3+})_2O_4$
С- 1508/50.8	$Fe_{0,252}^{2+}Mg_{0,748}^{2+}(Cr_{0,710}^{3+}Al_{0,233}^{3+}Fe_{0,057}^{3+})_2O_4$
М- 36	$Fe_{0,356}^{2+}Mg_{0,644}^{2+}(Cr_{0,693}^{3+}Al_{0,146}^{3+}Fe_{0,187}^{3+}Ti_{0,007}^{3+})_2O_4$
К-132/1 (К)	$Fe_{0,880}^{2+}Mg_{0,120}^{2+}(Cr_{0,396}^{3+}Fe_{0,604}^{3+})_2O_4$
К-132/1 (Ц)	$Fe_{0,664}^{2+}Mg_{0,336}^{2+}(Cr_{0,452}^{3+}Al_{0,214}^{3+}Fe_{0,334}^{3+})_2O_4$
П-103.1/15 (К)	$Fe_{0,781}^{2+}Mg_{0,199}^{2+}Zn_{0,020}^{3+}(Cr_{0,544}^{3+}Al_{0,007}^{3+}Fe_{0,423}^{3+}Mn_{0,018}^{3+}Ti_{0,008}^{3+})_2O_4$
П-103.1/15 (Ц)	$Fe_{0,597}^{2+}Mg_{0,361}^{2+}Zn_{0,042}^{3+}(Cr_{0,701}^{3+}Al_{0,218}^{3+}Fe_{0,069}^{3+}Mn_{0,012}^{3+})_2O_4$

В качестве количественных критериев, характеризующих степень соответствия теоретически вычисленной (на основе уточненных значений параметров) и экспериментальной рентгенограмм, используются $R_{стр}$ (в данном случае брэгговский фактор недостоверности по величине структурных амплитуд, характеризующий степень недостоверности самой структурой модели) и профильный фактор недостоверности $R_{пр}$.

$$R_{стр} = \frac{\sum_{(hkl)} \left| |F_{эксп}(hkl)| - |F_{теор}(hkl)| \right|}{\sum_{(hkl)} |F_{эксп}(hkl)|}; \quad R_{пр} = \frac{\sum_{i=1}^N |I_{эксп}(\vartheta_i) - I_{теор}(\vartheta_i)|}{\sum_{i=1}^N I_{эксп}(\vartheta_i)}$$

где - $F_{эксп}(hkl)$, $F_{теор}(hkl)$ – экспериментальная и теоретическая структурные амплитуды для отражения (hkl) ; $I_{эксп}(\vartheta_i)$, $I_{теор}(\vartheta_i)$ – интенсивность в i точке на экспериментальной и теоретической рентгенограммах.

Процедура уточнения параметров модели для каждой рентгенограммы исследуемых образцов в методе Ритвельда реализовывалась циклически с определенной стратегией и последовательностью в выборе наборов уточняемых параметров до тех пор, пока значения факторов недостоверности не достигали требуемых значений.

Результаты

В табл.3 представлены результаты уточнения параметров структуры исследуемых хромшпинелидов. В нее включены периоды элементарных ячеек a , кислородные параметры u , межионные расстояния М-О и Т-О, тепловые параметры кислорода, катионов в Т- и М-позициях (B_O , B_T , B_M), а также структурный и профильный факторы недостоверности ($R_{стр}$, $R_{пр}$).

Таблица 3. Уточненные структурные данные исследуемых образцов и факторы недостоверности.

образец	КЕМП-4	С-1508	С-1585	М-36	К-132 (К)	К-132 (Ц)	П-103 (К)	П-103 (Ц)
a , Å	8,312(5)	8,299(7)	8,305(9)	8,309(8)	8,391(7)	8,318(2)	8,390(6)	8,315(6)
u	0,389	0,390	0,390	0,389	0,385	0,388	0,384	0,388
Т-О, Å	2.001(6)	2.007(1)	2.005(1)	2.003(6)	1.962(9)	1.991(5)	1.951(2)	1,994(7)
М-О, Å	1.968(5)	1.960(8)	1.962(8)	1.963(9)	2.017(1)	1.975(7)	2.023(0)	1,973(1)
B_T , Å ²	0,69(6)	0,59(5)	0,57(7)	0,60(5)	0,58(5)	0,68(3)	0,60(3)	0,68(3)
B_M , Å ²	0,64(6)	0,61(5)	0,64(2)	0,68(5)	0,67(5)	0,66(7)	0,67(8)	0,66(7)

$V_O, \text{Å}^2$	0,73(3)	0,86(3)	0,82(6)	0,83(4)	0,84(6)	0,79(9)	0,82(7)	0,79(9)
$R_{\text{пр}}, \%$	5,9	5,9	4,5	5,4	5,8	4,0	4,9	4,9
$R_{\text{стр}}, \%$	4,0	4,5	3,3	4,2	4,3	4,1	3,0	4,5

Как следует из анализа данных **табл. 3**, разница в значениях периодов элементарной ячейки двух фракций (центр и кайма зерна) для хромшпинелидов месторождения Падос (К-132, П-103) значительна и составляет 0,074 Å, что свидетельствует о присутствии зональности в зернах хромита данного месторождения, что вполне коррелирует с результатами химического анализа (**табл.1**) и данными по магнитным и электрическим свойствам образцов (**табл.2**). Т.е. для зерен данных образцов характерен следующий тренд изоморфизма $Al^{3+}, Mg^{2+} \rightarrow Fe^{3+}, Fe^{2+}$. При данном процессе в ходе метаморфизма на зернах шпинели происходит образование внешней магнетитовой каймы обогащенной Fe и бедной Al, Mg, Cr, Mn, Ni, Zn. Для образцов из остальных месторождений такого типа зональности не обнаружено, химический состав по всему объему зерна является однородным. Значения периодов элементарных ячеек этих хромшпинелидов варьируются в пределах (8,300 – 8,312) Å.

Значения кислородных параметров (для идеальной шпинельной структуры $u = 0,375$) изменяются в пределах 0,384 – 0,390 и определяются главным образом тем, какие катионы входят в М-позиции. С увеличением содержания Fe, Cr и уменьшением Al в М-позициях происходит увеличение длины межионной связи (М-О) и уменьшение длины связи (Т-О) в образцах К-132 (К) и П-103 (К). Таким образом, смещение анионов кислорода из позиций идеальной структуры в каймах зерен не так значительно как в ядрах, следовательно, и искажения решетки должны быть меньше. Этот факт подтверждается оценкой величин микроискажений в исследуемых образцах методом аппроксимации [14].

Ниже приведены химические формулы образцов, соответствующие уточненному катионному распределению. Оно практически полностью соответствует нормальному распределению катионов $Al^{3+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}$ по кристаллографическим позициям в шпинели, что объясняется значительным предпочтением катионов Cr^{3+} к октаэдрическому окружению. Наблюдается только незначительное перераспределение катионов Mg^{2+} по Т- и М-позициям.

Кемп- 4	$Fe_{0,301}^{2+} Mg_{0,586}^{2+} Fe_{0,087}^{3+} (Cr_{0,811}^{3+} Al_{0,148}^{3+} Fe_{0,012}^{3+} Mg_{0,045}^{2+})_2 O_4$
С- 1508/50.8	$Fe_{0,253}^{2+} Mg_{0,699}^{2+} Fe_{0,038}^{3+} (Cr_{0,739}^{3+} Al_{0,201}^{3+} Fe_{0,024}^{3+} Mg_{0,023}^{2+})_2 O_4$
С- 1585/132.6	$Fe_{0,252}^{2+} Mg_{0,750}^{2+} (Cr_{0,703}^{3+} Al_{0,222}^{3+} Fe_{0,032}^{3+} Mg_{0,042}^{2+})_2 O_4$
М- 36	$Fe_{0,352}^{2+} Mg_{0,639}^{2+} (Cr_{0,682}^{3+} Al_{0,136}^{3+} Fe_{0,170}^{3+} Ti_{0,007}^{3+})_2 O_4$
К-132/1 (К)	$Fe_{0,875}^{2+} Mg_{0,024}^{2+} Fe_{0,043}^{3+} (Cr_{0,379}^{3+} Fe_{0,604}^{3+} Mg_{0,013}^{2+})_2 O_4$
К-132/1 (Ц)	$Fe_{0,658}^{2+} Mg_{0,321}^{2+} (Cr_{0,458}^{3+} Al_{0,203}^{3+} Fe_{0,331}^{3+})_2 O_4$
П-103.1/15 (К)	$Fe_{0,763}^{2+} Mg_{0,105}^{2+} Fe_{0,087}^{3+} Zn_{0,02}^{2+} (Mn_{0,018}^{3+} Cr_{0,479}^{3+} Fe_{0,471}^{3+} Mg_{0,023}^{2+} Ti_{0,008}^{3+})_2 O_4$
П-103.1/15 (Ц)	$Fe_{0,586}^{2+} Mg_{0,359}^{2+} Zn_{0,042}^{2+} (Cr_{0,734}^{3+} Al_{0,212}^{3+} Fe_{0,044}^{3+})_2 O_4$

Аномально высокая электропроводность хромитов из месторождения Падос (кайма) объясняется высоким содержанием Fe^{3+} в этих образцах. К сожалению, только методами рентгеноструктурного анализа невозможно определить распределение катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} по Т- и М-позициям, т.е. определить степень инверсии, из-за незначительной разницы в их рассеивающих способностях. В синтетических железохромистых образцах $Fe^{2+}(Fe_x^{3+}Cr_{2-x})O_4$ инверсное распределение катионов Fe^{3+} уверенно фиксировалось в работе [18] лишь при значительном содержании Fe^{3+} ($x > 2/3$), при

низких значениях x катионы Fe^{3+} занимают преимущественно октаэдры, а Fe^{2+} – тетраэдры. Поэтому, поскольку в узлах октаэдрической подрешетки в образцах К-132 (К) и П-103 (К) могут быть локализованы оба катиона Fe^{3+} и Fe^{2+} , то между ними происходит перескок электронов и возникает так называемая прыжковая проводимость. Согласно [19], этот эффект проявляется тогда, когда отношение количества Fe^{3+} к Fe^{2+} достигает 1 и больше.

Выводы

- 1) Для образцов хромитов месторождения Падос обнаружено зональное строение зерен с характерным трендом изоморфизма $Al^{3+}, Mg^{2+} \rightarrow Fe^{3+}, Fe^{2+}$ по мере прехода от ядра зерна к его кайме, что отражается на структурных особенностях и физических свойствах соответствующих фракций.
- 2) Методом полнопрофильного анализа картин рассеяния рентгеновского излучения обнаружено, что распределение катионов $Al^{3+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}$ по кристаллическим позициям во всех образцах соответствует нормальной шпинели.
- 3) Для более детальной интерпретации электрических и магнитных свойств окаймляющих зон образцов необходимы дополнительные исследования распределения катионов Fe^{3+}, Fe^{2+} по Т- и М-позициям с применением мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии.

Исследования выполняются при финансовой поддержке РФФИ (гранты 01-05-64228, 02-05-06207). С.А.Светов выражает глубокую благодарность “Фонду содействия отечественной науки” за поддержку исследований в 2001 и 2002гг.

Список литературы

1. Таланов В. М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. Изд-во Ростовского ун-та, 1986. 279 с.
2. Hafner S. Metalloxyde mit Spinellstruktur. // Mineral. Petrogr. Mitt., 1960. №40. p.207-242.
3. Hill R.J., Craig J.R., Gibbs G.V. Systematics of the spinel structure type. // Phys. Chem. Miner., 1979. №4. p. 317-339.
4. O'Neill H. St. C., Navrotsky A. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution. // Am. Miner., 1983. №68. p. 181-194.
5. O'Neill H. St. C., Navrotsky A. Cation distribution and the thermodynamic properties of binary spinel solid solutions. // Amer. Mineral. 1984. 69, p. 733 – 753.
6. Della Giusta A., Ottonello G. Energy and long-range disorder in simple spinels. // Phys. Chem. Miner., 1993. №20. p. 228-241.
7. Harrison R.J., Redfern S., O'Neill H. St. C. The temperature dependence of the cation distribution in synthetic hercynite ($FeAl_2O_4$) from in-situ neutron structure refinements. // Am. Mineral., 1998. №83. p. 1092-1099.
8. Pavese A., Artioli G., Russo U., Hoser A. Cation partitioning versus temperature in $(Mg_{0.70}Fe_{0.23})Al_{1.97}O_4$ synthetic spinel by in-situ neutron diffraction. // Phys. Chem. Miner., 1999. №26. p. 242-250.
9. Larsson L., O'Neill H. St. C., Annersten H. Crystal chemistry of synthetic hercynite from XRD structure refinements and Mössbauer spectroscopy. // Eur. J. Mineral., 1994. №6. p.39–51.
10. O'Neill H. St. C., Annersten H., Virgo D. The temperature dependence of the cation distribution in magnetoferrite ($MgFe_2O_4$) from powder XRD structural refinements and Mossbauer spectroscopy. // Am. Mineral., 1992. №77. p.725–740.

11. Maekwa H., Kato S., Kawamura K., Yokokawa T. Cation mixing in natural $MgAl_2O_4$ spinel: a high temperature ^{27}Al NMR study. // *Am. Mineral.*, 1997. №82. p.1125–1132.
12. Shinoda K., Sugiyama K., Reynales C., Waseda Y., Jacob K.T. An improved X-ray structural analysis for determining cation distribution in $ZnFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4$ solid solutions. // *J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap.*, 1995. №111. p.801–806.
13. Andreozzi C.B., Princivalle F., Skogby H., Della Giusta A. Cation ordering and structural variations with temperature in $MgAl_2O_4$ spinel: an X-ray single-crystal study. // *Am.Mineral.*, 2000. №85. p. 1164-1171.
14. Фофанов А.Д., Светов С.А., Кевлич В.И., Смолькин В.Ф., Мошкина Е.В.. Электронный журнал "Исследовано в России", 51, стр. 555-565, 2002 г. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/051.pdf>
15. Смолькин В.Ф. Коматиитовый и пикритовый магматизм раннего докембрия Балтийского щита // СПб.: Недра, 1992. 272с.
16. Курочкин М.Г. Обогащение хромитовых руд. Новосибирск: Наука, 1998.
17. Чантурия В.А. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // Вестник ОГПГГН РАН, №4 (6), 1998. С. 39-62.
18. Lavina B., Saliulo G., Della Giusta A. Cation distribution and structure modelling of spinel solid solutions. // *Phys. Chem. Miner.*, 2002. №29. p. 10-18.
19. Вотяков С.Л., Чашухин И.С., Уймин С.Г., Быков В.Н. Окситермобарометрия хромитоносных ультрамафитов (на примере Урала). // *Геохимия*, 1998. №8. с.791-802.