

Е. В. Мошкина, А. Д. Фофанов, С. А. Светов, В. Ф. Смолькин, В. И. Кевлич

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНЫХ ШПИНЕЛИДОВ. II. ПОЛНОПРОФИЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Введение

Минералы группы шпинели представляют собой двойные окислы с общей формулой $X^{2+}Y^{3+}_2O_4^{2-}$ (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 (Таланов, 1986), так и зарубежными авторами (Hafner, 1960; Hill et al., 1979; O'Neill, Navrotsky, 1983, 1984).

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. При заданных температуре и давлении распределение катионов по позициям определяется термодинамической стабильностью минерала через конфигурационную энтропию. Эта энтропия может быть найдена путем минимизации энергий, связанных с различным распределением катионов в зависимости от того, окружены они электрическим полем тетраэдра или октаэдра (Della Giusta, Ottonello, 1993). Определение катионного распределения и рационализация законов, управляющих этим процессом, представляют значительный шаг на пути корректной интерпретации термобарической истории шпинельных минералов. При исследовании катионного распределения в структуре шпинели (в основном синтетических шпинелей, содержащих Mg, Fe, и Al) применялись различные методики: нейтронография (Harrison et

al., 1998; Pavese et al., 1999), мессбауэровская спектроскопия (Larsson et al., 1994; Pavese et al., 1999), ядерный магнитный резонанс (O'Neill et al., 1992), порошковая и монокристаллическая рентгенография (Shinoda et al., 1995; Maekawa et al., 1997).

Наиболее традиционной методикой определения катионного распределения шпинелей является неограниченная (в смысле наложения дополнительных ограничений на параметры) минимизация методом наименьших квадратов, опирающаяся на данные, полученные из электронного микроанализа (химический состав) и в результате уточнения структуры методом Ритвельда по порошковым дифрактограммам. Чтобы уменьшить число степеней свободы, при такой минимизации используются предварительные экспериментальные данные, в том числе и мессбауэровская спектроскопия для надежной фиксации вакансий и катионов Fe^{3+} в тетраэдрической позиции (Pavese et al., 1999). Однако, как и в любом моделировании структуры, основная сложность заключается в точности определения катионного распределения. Так, данные, публикуемые для наиболее часто исследуемой шпинели $MgAl_2O_4$, значительно варьируются. Например, в работах Н. Маэкава и др. (1997) и С. В. Андреоззи и др. (2000) уточнялась степень инверсии герценита при одной и той же температуре. Полученные в этих работах результаты отличаются на 0,15 атома на формульную единицу. Следует отметить, что такое отличие соответствует разнице температур порядка 700 °С, что, естественно, препятствует использованию Mg-Al-шпинелей в качестве геоспидометров и геотермометров (Lavina et al., 2002).

В ряде работ предлагаются усовершенствованные методики определения катионного распределения. Так, в работе В. Лавина и др. (2002) представлен усовершенствованный метод определения катионного распределения, основанный на точной подгонке кристаллохимических параметров. Катионы разного сорта распределяются по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям в соответствии с их рассеивающей способностью и характеризуются набором длин связей, оптимизированных для шпинельной структуры. Катионное распределение определяется путем минимизации весовых разниц между экспериментальными кристаллохимическими данными и данными, рассчитанными из определенного расположения атомов по позициям шпинели фиксированного состава. Аналогичная методика предложена в работе J. A. Foley и др. (2001).

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. (Фофанов и др., 2002а, б). Установлено (Смолякин, 1992; Фофанов и др., 2002а), 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 Fe и их состав меняется от хромита до феррихромита и титаномагнетита. Уникальными образованиями являются акцессорные шпинелиды субщелочных ферропикритовых ассоциаций, представленные фазами ряда хромит-ульвошпинель (Смолякин, 1992).

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 определяют необходимость выделения мономинеральных фракций по специально разработанной схеме, которая описана ранее (Курочкин, 1998; Чантурия, 1998; Фофанов и др., 2002а). Исследуемые хромшпинелиды представляли собой монофракции хромитов, выделенные из руд следующих объектов: Сопчеозерское месторождение Дунитового блока Мончеплутона; рудопоявления пластовых и жильных руд расслоенного серпентинит-дунит-бронзити-

тового массива Падос и месторождение Кемпирсай, приуроченное к офиолитовому комплексу серпентинитов, дунитов и гарцбургитов. Образцы руд были отобраны из керна буровых скважин или карьеров.

Ранее (Фофанов и др., 2002а) 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) (табл. 1).

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 капнометре 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 (Фофанов и др., 2002а).

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.

Таблица 1

Химический состав рудных хромитов по данным микрозондового анализа, масс. %

№ образца	Зона	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	0,10	94,76	11,26	1,93
С-1585/132.6		58,15	10,43	13,99	14,52	0,49		0,17	0,11	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	95,80	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	0,30	94,57	26,13	37,95
П-103.1/15а	Ц	50,54	11,85	7,71	25,14	1,20	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	0,40	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 руды из центральной части месторождения Сопча, Мончеплутон (Кольский п-ов), керна буровых скважин; М-36 – нодулярный хромит 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 Fe₂O₃* – расчет на стехиометрический состав. Образцы В. Ф. Смолякина, аналитики: Я. А. Пахомовский, С. А. Ряженова (ГИ Кольского НЦ РАН). Номера проб идентичны в табл. 1–3.

Т а б л и ц а 2

Магнитная восприимчивость и электрическое сопротивление концентрата хромита из руд

Образец	Магнитная восприимчивость ($\gamma \times 10^{-6}$)	Электрическое сопротивление (Ом)
Кемп-4	400	$4,6 \times 10^9$
C-1585/132.6	87	$5,2 \times 10^9$
C-1508/50.8	180	$7,8 \times 10^9$
M-36	58	$1,75 \times 10^9$
K-132/1 (K)	31000	$10,0 \times 10^7$
K-132/1 (Ц)	455	$4,5 \times 10^9$
П-103.1/15 (K)	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.

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: $70\text{--}150^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем набора импульсов в каждой точке 15 с. 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 указанном 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 несущественна, 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 : $5^\circ\text{--}72^\circ$. 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).

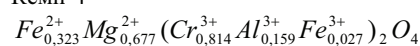
Для описания формы дифракционного пика была выбрана функция *Пирсон VII*, так как она наиболее адекватно описывает форму дифракционных профилей на экспериментальных рентгенограммах исследуемых образцов. Фон включался в полную процедуру уточнения, и описание фона производилось с помо-

щью 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 (Таланов, 1986):

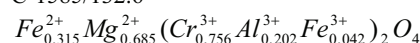
$$u = \frac{33\sqrt{\frac{64}{11}(M-O)^2 - \frac{512}{363}(T-O)^2} + 84\sqrt{3}(T-O)}{4\left(33\sqrt{\frac{64}{11}(M-O)^2 - \frac{512}{363}(T-O)^2} + 40\sqrt{3}(T-O)\right)}$$

Многочисленные экспериментальные данные (Вотяков и др., 1998), 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:

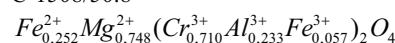
Кемп-4



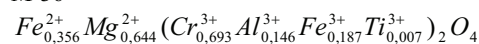
C-1585/132.6



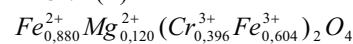
C-1508/50.8



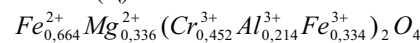
M-36



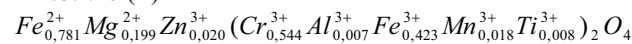
K-132/1 (K)



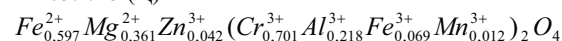
K-132/1 (Ц)



П-103.1/15 (K)



П-103.1/15 (Ц)



В качестве количественных критериев, характеризующих степень соответствия теоретически вычисленной (на основе уточненных значений параметров) и экспериментальной рентгенограмм, используются $R_{\text{сmp}}$ (в данном случае брэгговский фактор

недостовренности по величине структурных амплитуд, характеризующий степень недостовренности самой структурной модели) и профильный фактор недостовренности R_{np} .

$$R_{cmp} = \frac{\sum_{(hkl)} \left| |F_{эксн}(hkl)| - |F_{теор}(hkl)| \right|}{\sum_{(hkl)} |F_{эксн}(hkl)|} ;$$

$$R_{np} = \frac{\sum_{i=1}^N |I_{эксн}(\vartheta_i) - I_{теор}(\vartheta_i)|}{\sum_{i=1}^N I_{эксн}(\vartheta_i)}$$

где $F_{эксн}(hkl)$, $F_{теор}(hkl)$ – экспериментальная и теоретическая структурные амплитуды для отражения (hkl) ; $I_{эксн}(\vartheta_i)$, $I_{теор}(\vartheta_i)$ – 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 недостовренности 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 (V_O , V_T , V_M), а также структурный и профильный факторы недостовренности ($R_{стр}$, $R_{пр}$).

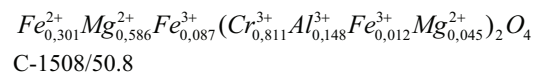
Из анализа данных табл. 3 следует, что различие в значениях периодов элементарной ячейки двух фракций (центр и кайма зерна) для хромшпинелидов месторождения Падос (К-132, П-103) значительно и составляет 0,074 Å. Это свидетельствует о присутствии зональности в зернах хромита данного месторождения, что 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 образуется внешняя магнетитовая кайма,

обогащенная Fe и бедная 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.

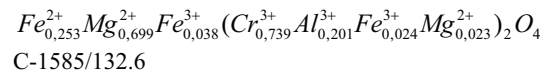
Значения кислородных параметров (для идеальной шпинельной структуры $u = 0,375$) изменяются в пределах 0,384–0,390 и определяются главным образом тем, какие катионы входят в М-позиции. С увеличением содержания Fe, Cr и уменьшением Al в М-позициях происходит увеличение длины межионной связи (М-О) и уменьшение 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 (Фофанов и др., 2002а).

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.

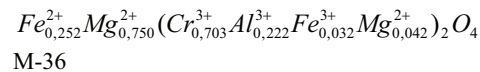
Кемп-4



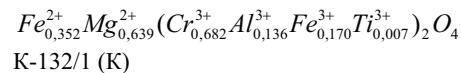
С-1508/50.8



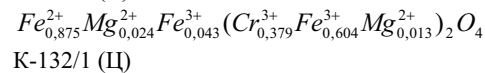
С-1585/132.6



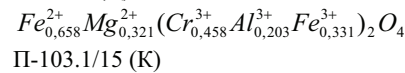
М-36



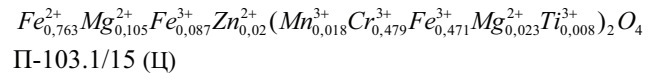
К-132/1 (К)



К-132/1 (П)



П-103.1/15 (К)



П-103.1/15 (П)

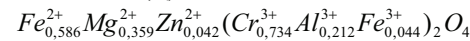


Таблица 3

Уточненные структурные данные исследуемых образцов и факторы недостовренности

	Кемп-4	С-1508	С-1585	М-36	К-132 (К)	К-132 (П)	П-103 (К)	П-103 (П)
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)
V_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)
V_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 , 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)
$R_{пр}$, %	5,9	5,9	4,5	5,4	5,8	4,0	4,9	4,9
$R_{стр}$, %	4,0	4,5	3,3	4,2	4,3	4,1	3,0	4,5

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 железо-хромистых образцах $Fe^{2+}(Fe_x^{3+}Cr_{2-x})O_4$ инверсное распределение катионов Fe^{3+} уверенно фиксировалось в работе В. Lavina и др. (2002) 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 работе С. Л. Вотякова и др. (1998), этот эффект проявля-

ется 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 перехода 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 или ЯГР-спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

- Вотяков С. Л., Чащухин И. С., Уймин С. Г., Быков В. Н. Окситермобарометрия хромитоносных ультрамафитов (на примере Урала) // Геохимия. 1998. № 8. С. 791–802.
- Курочкин М. Г. Обогащение хромитовых руд. Новосибирск, 1998.
- Смолькин В. Ф. Коматиитовый и пикритовый магматизм раннего докембрия Балтийского щита. СПб., 1992. 272 с.
- Таланов В. М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. Ростов, 1986. 279 с.
- Фофанов А. Д., Светов С. А., Кевлич В. И. и др. Электронный журнал «Исследовано в России», 51, 2002а, с. 555–565, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/051.pdf>.
- Фофанов А. Д., Светов С. А., Мошкина Е. В. и др. Реальная структура природных шпинелидов. I. Результаты рентгеноструктурного анализа // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 5. Петрозаводск, 2002б. С. 73–81.
- Чантурия В. А. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // Вестник ОГГГН РАН. 1998. № 4 (6). С. 39–62.
- 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. N 85. P. 1164–1171.
- Della Giusta A., Ottonello G. Energy and long-range disorder in simple spinels // Phys. Chem. Miner. 1993. N 20. P. 228–241.
- Foley J. A., Wright S. E., Hughes J. M. Cation partitioning versus temperature in spinel: optimization of site occupants // Phys. Chem. Miner. 2001. N 28. P. 143–148.
- Hafner S. Metalloxyde mit Spinellstruktur // Mineral. Petrogr. Mitt. 1960. N 40. P. 207–242.
- 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. N 83. P. 1092–1099.
- Hill R. J., Craig J. R., Gibbs G. V. Systematics of the spinel structure type // Phys. Chem. Miner. 1979. N 4. P. 317–339.
- Larsson L., O'Neill H. St. C., Annersten H. Crystal chemistry of synthetic hercynite from XRD structure refinements and Mossbauer spectroscopy // Eur. J. Mineral. 1994. N 6. P. 39–51.
- Lavina B., Saliulo G., Della Giusta A. Cation distribution and structure modelling of spinel solid solutions // Phys. Chem. Miner. 2002. N 29. P. 10–18.
- Maekawa 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. N 82. P. 1125–1132.
- O'Neill H. St. C., Annersten H., Virgo D. The temperature dependence of the cation distribution in magnesiferite ($MgFe_2O_4$) from powder XRD structural refinements and Mossbauer spectroscopy // Ibid. 1992. N 77. P. 725–740.
- O'Neill H. St. C., Navrotsky A. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution // Ibid. 1983. N 68. P. 181–194.
- O'Neill H. St. C., Navrotsky A. Cation distribution and the thermodynamic properties of binary spinel solid solutions // Ibid. 1984. N 69. P. 733–753.
- 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. N 26. P. 242–25.
- Shinoda K., Sugiyama K., Reynales C. et al. An improved X-ray structural analysis for detouring cation distribution in $ZnFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4$ solid solutions // J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap. 1995. N 111. P. 801–806.