

---

---

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД

---

---

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В ХРОМШПИНЕЛИ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЙ РЕНТГЕНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ $L_{\alpha,\beta}$ -ЛИНИЙ

© 2023 г. С. Л. Вотяков<sup>1</sup>, \*, Д. А. Замятин<sup>1</sup>, И. А. Даниленко<sup>1</sup>, д. чл. И. С. Чашухин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН,  
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

\*e-mail: votyakov@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

Степень окисления ионов Fe, Cu, Eu, Ce и др. в минералах – важный показатель окислительно-восстановительных условий их образования и эволюции. В работе изучены особенности рентгено-эмиссионных Fe  $L_{\alpha,\beta}$  спектров (РЭС), полученных с использованием микрозонда Cameca SX100, и мессбауэровских спектров хромшпинели различного состава из ультрамафитов Урала. Из большой коллекции проб с использованием микрозондовых данных по составу и однородности зерен, а также отношения  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$  отобрано 19 внутрилабораторных образцов сравнения (ОС) хромшпинели, имеющих типичные мессбауэровские спектры, которые могут быть аппроксимированы дублетными компонентами от ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Показано, что с точностью до погрешности определения, значения  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$ , попадающие в интервал 8–31%, совпадают с таковыми, полученными в рамках расчетного подхода, основанного на микрозондовых данных по составу зерен и предположении о стехиометричности минерала. При определении степени окисления Fe по данным РЭС в качестве градуировочной зависимости предложено использовать зависимость положения максимума линии Fe  $L_{\alpha}$  от содержания  $Fe^{2+}$  для внутрилабораторных ОС. Для серии контрольных проб хромшпинели показано, что полученные значения  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$  удовлетворительно согласуются с мессбауэровскими и расчетными данными в стехиометрическом приближении; погрешность определения значения  $Fe^{2+}$  по данным РЭС не выше 2%.

*Ключевые слова:* валентное состояние железа, хромшпинель, рентгено-эмиссионная и мессбауэровская спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0869605523030085, **EDN:** XHDVSS

## ВВЕДЕНИЕ

Степень окисления металлов переходных групп Fe, Cu, Eu, Ce и др. в минералах – важный показатель окислительно-восстановительных условий их образования и эволюции, широко используемый при решении геологических задач, в частности, при генетических построениях и оценке летучести кислорода ультрамафитов складчатых областей с использованием оливин-хромшпинелевой окситермометрии (Чашухин и др., 2007). Последняя основана на данных по вариациям степени окисления Fe в

хромшпинели и соотношения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в оливине. Для экспериментальной оценки отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$  и распределения ионов Fe по неэквивалентным позициям структуры минералов используются как хорошо отработанные “интегральные” (объемные) методики (мессбауэровская и оптическая спектроскопия, “мокрая химия”, титрометрический анализ и др.), так и активно развивающиеся локальные (“пучковые”) методы (XANES, XPS, EELS-спектроскопия, рентгенофлуоресцентная и рентгеноэмиссионная спектроскопия (РЭС) в реализации на электронных микронзондах и др.), а также косвенные методы – рентгенодифракционные (расчетные) подходы и спектроскопия рамановского рассеяния света. Последняя использована для оценки  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$  в природных стеклах (Di Genova et al., 2016). Анализы реализуются как на больших (массой от 10–50 мг) навесках гомогенного порошка, так и на отдельных зернах. В последнем случае информация о зональном строении зерен, вариациях их состава и степени окисления наиболее ценна для понимания условий формирования минерала – фугитивности кислорода, температуры и др. (Höfer, Brey, 2019). Локальные определения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ , а также объемные и косвенные расчетные оценки часто дают противоречивые результаты, что приводит к несопоставимости подобных разномасштабных данных при минералого-геохимических исследованиях.

Наряду с экспериментальными данными во многих публикациях для оценки степени окисления переходных металлов используются расчетные результаты, основанные на микронзондовых данных по составу и модельных предположениях о стехиометричности минерала (Finger et al., 1972; Droop et al., 1987; Булах и др., 2014; Кривовичев, Гульбин, 2022). Однако расчетный подход во многих случаях спорен, в частности, для хромшпинели состава  ${}^{\text{IV}}(\text{A}_{1-\delta}\text{B}_{\delta}){}^{\text{VI}}(\text{A}_{\delta}\text{B}_{2-\delta})\text{O}_4$ , где  $\text{A}^{2+} = \text{Mg, Fe, Mn}$ ;  $\text{B}^{3+} = \text{Cr, Al, Fe}$ ;  $\delta$  (изменяющаяся от 0 до 1) – степень обращения структуры, зависящая от химического состава,  $P$ – $T$  условий образования и преобразования, в том числе за счет терморadiационного воздействия. Зерна хромшпинели часто неоднородны (Чашухин и др., 2007) в том числе по степени окисления Fe, вследствие чего интегральная степень окисления для пробы навеской десятки мг малоинформативна, а в ряде случаев даже некорректна.

Совершенствование локальных методик оценки отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$  в минералах, в частности, при помощи РЭС с электронным возбуждением в реализации на электронно-зондовых микроанализаторах представляется актуальной научной задачей. Ее основным достоинством по сравнению с РЭС при рентгеновском возбуждении является, во-первых, более высокая интенсивность спектров (связанная с более высоким сечением ионизации внутренних оболочек атомов), во-вторых, возможность выбора толщины анализируемого слоя и спектрального диапазона флуоресценции путем варьирования энергии электронного пучка, простота фокусировки для получения высокого латерального пространственного разрешения, возможность совмещения с элементным анализом и другими микронзондовыми техниками. Вопросами, требующими решения при разработке РЭС-методик, являются учет “конечного” разрешения спектрометров микронзондов и матричных эффектов (самопоглощения, возбуждения флуоресценции), а также возможных эффектов преобразования и/или перезарядки поверхностных слоев под действием электронного пучка (Albee, Chodos, 1970; O’ions, Smith, 1971; Таскаев и др., 1986; Муханова и др., 2008).

В ряде работ (Albee, Chodos, 1970; O’ions, Smith, 1971; Легкова и др., 1982; Höfer et al., 2000; Fialin et al., 2001, 2004; Höfer, Brey, 2007, 2019; Чубаров, 2012; Hughes et al., 2018) показано, что величина отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$  в благородной шпинели, гранате, пироксене, амфиболе, слюдах, хлоритах и ряде других минералов может быть оценена как по положению РЭ-линий Fe  $L_{\alpha,\beta}$ , так и по соотношению их интенсивностей или площадей с использованием процедуры разложения спектра на составляющие компоненты (например, методом “peak area method” согласно: Höfer, Brey, 1994). Данный

достаточно трудоемкий подход требует регистрации всего РЭ-спектра Fe  $L_{\alpha,\beta}$ . В опубликованных работах (Höfer, Brey, 1994, 2019; Hughes et al., 2018) показано, что определение  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$  может быть выполнено “фланговым” методом (“flank method”), который основан на контрасте массового коэффициента самопоглощения ( $\mu/\rho$ ) с двух сторон от края поглощения линии Fe  $L_{III}$  (706.8 эВ), расположенной вблизи Fe  $L_{\alpha}$ , а также линии Fe  $L_{II}$  (719.9 эВ) вблизи Fe  $L_{\beta}$ : длина волны, на которой поглощается энергия, сдвигается в зависимости от степени окисления иона Fe и его окружения. Для гранатов и оксидов железа показано, что фланговый метод, основанный на измерении интенсивностей лишь в небольшом числе точек РЭ-спектра, обеспечивает достаточно высокую точность и воспроизводимость результатов по  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ .

В работах И.М. Куликовой и соавторов (1998, 2002, 2005) предложен универсальный метод определения содержания ионов разной валентности в минералах, учитывающий аддитивность вклада в коэффициент поглощения от атомов разного сорта. Метод заключается в определении содержания катионов разной валентности по коэффициентам поглощения  $L_{\alpha}$ -линии металла его краем  $L_{III}$ . Предложенный подход не требует регистрации всего РЭ-спектра: он основан на измерении интенсивностей лишь в ограниченном числе точек, а также на данных по составу минерала.

На точность определения степени окисления Fe значительное влияние оказывают матричные эффекты. Зависимость формы линий Fe  $L_{\alpha,\beta}$  от химического состава требует широкого набора эталонов и создания калибровок для каждой минеральной фазы; последнее было реализовано, в частности, для граната (Höfer, Brey, 2007) и вулканического стекла (Hughes et al., 2018). Необходимо выделить две особенности хромшпинели, осложняющие задачу использования параметров формы линий Fe  $L_{\alpha,\beta}$  для определения степени окисления Fe: во-первых, широкий диапазон вариаций состава и, во-вторых, высокий массовый коэффициент поглощения Cr (17 121 и 16436 см<sup>2</sup>/г для линий Fe  $L_{\alpha}$  и  $L_{\beta}$  соответственно). Несмотря на разнообразие подходов и приемов для оценки  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$  в хромшпинели методика остается неразработанной; в связи с этим представляется актуальным развитие методики определения валентного состояния Fe в хромшпинели по данным РЭ спектроскопии  $L_{\alpha,\beta}$ -линий с электронным возбуждением.

В настоящей работе описаны методические приемы использования РЭ-спектров Fe  $L_{\alpha,\beta}$  на микроанализаторе Cameca SX100 для оценки  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$  в хромшпинели: подбор и верификация внутрилабораторных образцов сравнения хромшпинели различного состава из ультрамафитов Урала, определение отношения  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$  по данным мессбауэровской спектроскопии и косвенных расчетных подходов, выбор оптимальных операционных условий работы микроанализатора, учет спектральных помех, построение градуировочных зависимостей по РЭ-спектрам Fe  $L_{\alpha,\beta}$  для определения содержания FeO и отношения  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ .

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для отработки методики определения отношения  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$  в хромшпинели по данным РЭС с электронным возбуждением использована серия лабораторных образцов сравнения – зерен хромшпинели из ряда ультрамафитовых массивов Урала, в числе которых Северный (проба 7503), Средний (7292, 7323) и Южный Крака (481, 552, 610, 7646, 568), Денежкин Камень (888а, 907г), Гладкая Сопка (1454, 1456, 1457, 1458, 1459, 1460), а также Нижнетагильский (682), Войкаро-Сыннинский (6077) и Кемпирсайский (6913) массивы. В качестве контрольных проанализированы пробы Алапаевского массива (Средний Урал) (7292, 7712, 7773, 7774) и Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) (Пе-363-2). Состав и физико-химические характе-

ристики зерен шпинели, имеющих размеры 50–100 мкм, детально описаны в монографии И.С. Чашухина и соавторов (2007). Степень окисления Fe в перечисленных пробах оценивалась с использованием интегральной экспериментальной методики – мессбауэровской спектроскопии (для навесок 40–100 мг), а также расчетов, основанных на микронзондовых данных по составу зерна минералов и модельных предположениях об их стехиометричности.

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ

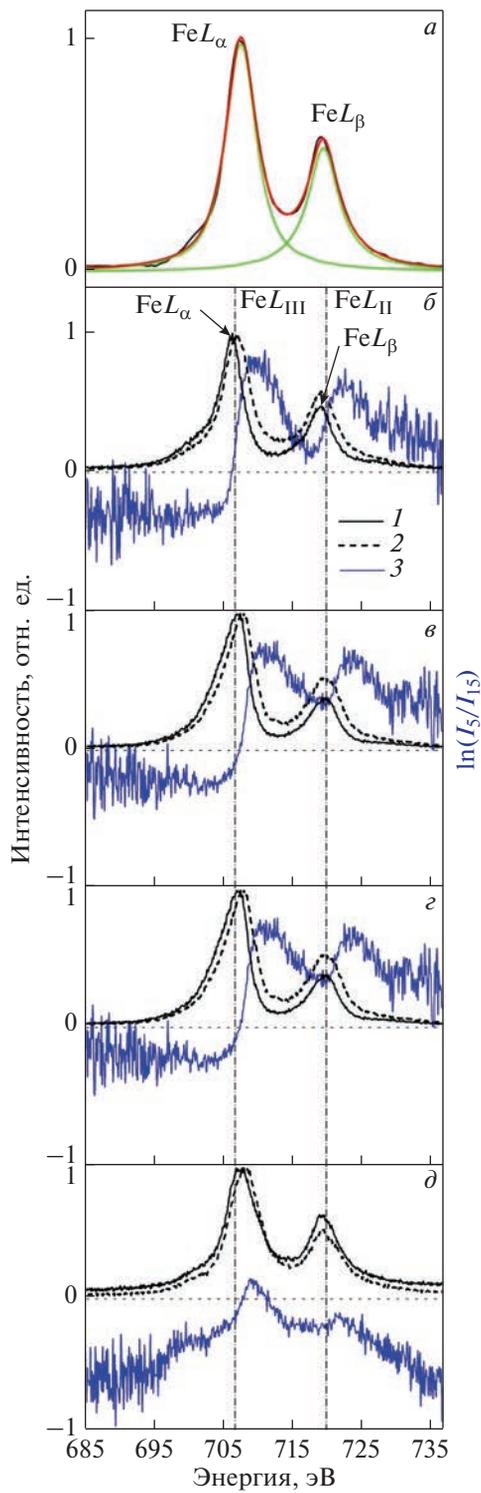
**Мессбауэровские спектры** хромшпинелей получены для навесок массой от 40 мг и выше на спектрометре CM2201 при постоянном ускорении в геометрии пропускания при комнатной температуре (эффективная толщина образцов составляла 10 мг/см<sup>2</sup> железа в естественной смеси изотопов, что соответствует приближению тонкого плотителя). Обработка экспериментальных спектров выполнена с использованием их описания дискретным числом дублетных и сикстетных компонент по программе Univet-4; детальное описание экспериментальных особенностей получения и обработки спектров приведено в работе (Чашухин и др., 2007).

**Химический состав.** Определялся на микронзонде Cameca SX100 с использованием пяти спектрометров с кристалл-анализаторами TAP, LPET, LLIF, LIF при условиях: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 40 нА, проводящее углеродное покрытие толщиной 20 нм. Эталоны: хромшпинель 79/62 (элементы Mg, Al, Cr, Fe), родонит (Mn), ZnS (Zn), FeNiCo (Ni, Co), TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Регистрация РЭ-спектров Fe  $L_{\alpha,\beta}$**  проводилась в диапазоне энергий 684.69–736.86 эВ на микроанализаторе Cameca SX100 с использованием спектрометра с кристалл-анализатором TAP. Условия съемки: ускоряющее напряжение составляло 5 и 15 кВ, ток – 120 нА, диаметр пучка – 20 мкм, время накопления одной точки – 3000 мс; запись спектров осуществлялась аккумуляцией 10 проходов в два параллельных измерения; отношение S/N составляло 15–20; проводилось вычитание фона, аппроксимированного линейной функцией. Для снижения шумовой составляющей использовалось сглаживание спектра в рамках Savitzky-Golay-фильтрации (рис. 1, а). При сопоставлении РЭ-спектров Fe  $L_{\alpha,\beta}$ , имеющих сложную суперпозиционную форму, использовалось их разложение на составляющие, имеющие форму псевдофункций Фойгта.

Апробация методики регистрации РЭ-спектров Fe  $L_{\alpha,\beta}$  выполнена на модельных образцах оксидов железа из коллекции стандартов NB и GEO – вюстит FeO, гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, спектры которых имеют сложный неэлементарный характер (рис. 1). По своей природе они являются суперпозицией полос тонкой структуры, осложненных эффектами самопоглощения рентгеновского излучения; их форма достаточно значимо варьирует. С ростом Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>общ</sub> в ряду вюстит–гематит–магнетит наблюдается сдвиг линий в высокоэнергетическую область:  $L_{\alpha}$  – от 706.13 до 706.81 и 707.31 эВ,  $L_{\beta}$  – от 718.73 до 719.25 и 719.55 эВ, соответственно, а также изменение их относительных интенсивностей. Экспериментальные зависимости сдвига и отношения интенсивностей аппроксимируются линейными функциями ( $R^2 > 0.98$ ).

**Спектры самопоглощения.** Известно (Buse, Kearns, 2019), что экспериментальные условия регистрации РЭ-спектров (ускоряющее напряжение, плотность тока, электропроводность материала, качество напыления и др.) существенно влияют на поглощение линий Fe  $L_{\alpha,\beta}$ , но не влияют на тонкую структуру спектра. Экспериментально на качественном уровне разделить эти эффекты и проанализировать их вклад в регистрируемый спектр можно при вариациях ускоряющего напряжения, при которых тонкая структура сохраняется, а самопоглощение меняется (Höfer et al., 1994). Снижение ускоряющего напряжения значительно ослабляет эффект самопоглощения линий Fe  $L_{\alpha,\beta}$ . Нами выполнен анализ формы этих линий при ускоряющих напряжениях 5 и



←

**Рис. 1.** РЭ-спектры Fe  $L_{\alpha,\beta}$  хромшпинели 682 Нижнетагильского массива.

*a:* черная линия – экспериментальные данные после фильтрации Savitzky-Golay, красная линия – их аппроксимация при разложении на функции Фойгта (зеленые линии); *b–d:* РЭ-спектры Fe  $L_{\alpha,\beta}$  (1, 2 – при ускоряющем напряжении 15 и 5 кВ) и спектры самопоглощения (3), рассчитанные как логарифм отношения спектров, нормированных к интенсивности  $L_{\alpha}$ -линии, зарегистрированных при 5 ( $I_5$ ) и 15 кВ ( $I_{15}$ ) для вюститита (*b*), магнетита (*в*), гематита (*з*) и хромшпинели 481 (*д*). Штрих пунктир – положение краев поглощения Fe  $L_{III}$  и Fe  $L_{II}$ .

**Fig. 1.** X-ray spectra Fe  $L_{\alpha,\beta}$  of Cr-spinel 682 from the Nizhny Tagil massif.

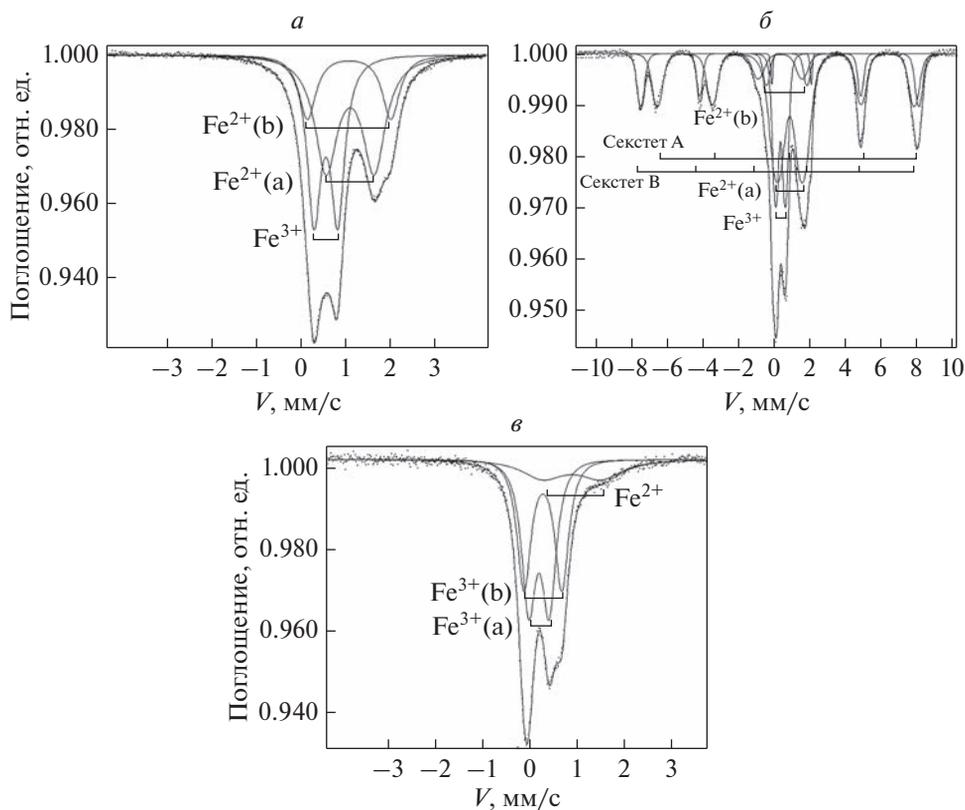
*a:* black line is the original smoothed spectrum using Savitzky-Golay filtering, red line is the approximating spectrum obtained as a result of decomposition into Voigt functions (green lines); *b–d:* X-ray spectra Fe  $L_{\alpha,\beta}$  (1, 2 – correspond to accelerating voltage 15 and 5 kV) and self-absorption spectra (3) calculated as the logarithm of the ratio of the spectra normalized to the intensity of the  $L_{\alpha}$  line, recorded at 5 ( $I_5$ ) and 15 kV ( $I_{15}$ ) for wuestite (*b*), magnetite (*в*), hematite (*з*), and Cr-spinel 481 (*д*). Dash-dotted lines correspond to the position of the absorption edges of Fe  $L_{III}$  and Fe  $L_{II}$ .

15 кВ и показано, что при его увеличении происходит смещение максимума линии Fe  $L_{\alpha}$  в сторону низких энергий (рис. 1, *b–d*), что согласуется с данными (Höfer, Brey, 1994) и объясняется тем, что на низкоэнергетическом левом крыле отсутствует поглощение  $L_{III}$  краем Fe, в отличие от правого, которое усиливается при 15 кВ. С увеличением доли Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>общ</sub> максимум спектра поглощения смещается в высокоэнергетическую область, что может быть использовано для оценки Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>общ</sub>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Мессбауэровские спектры.** В изученной выборке из более чем 200 монофракций акцессорных и рудных хромшпинелей из уральских и сибирских массивов ультрамафитов выделено три различных типа мессбауэровских спектров (рис. 2): “нормальные” (однофазные), наблюдавшиеся в 95% исследованных проб парамагнитной хромшпинели как низкой, так и средней (высокой) хромистости (железистости), “аномальные” (однофазные) и “суперпозиционные” (двухфазные), фиксируемые лишь в единичных пробах. О наблюдении близкого по форме к аномальному спектру сообщалось в работе (Kuno et al., 2000) для хромшпинели из офиолитов Филиппин, а также для синтетического аналога в ряду магнезиоферрит-благородная шпинель (Andreozzi et al., 2001). Двухфазные спектры содержат вклады от парамагнитной и магнитоупорядоченной составляющих, которые рентгенографически не дискриминируются. Можно предположить, что в этих пробах реализуется начальный этап фазового распада; при этом магнитоупорядоченные кластеры имеют наноразмерность и механически не выделяются. Спектр от парамагнитной составляющей этих проб близок к нормальному; с магнитоупорядоченной связаны А- и В-сикстеты на спектрах (рис. 2, *б*): А-сикстет меньшей площади, но с большим значением сверхтонкого поля (~485 против 450 кЭ) обусловлен тетраэдрическими ионами Fe<sup>3+</sup>, в то время как В-сикстет – с октаэдрическими Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, неразличимыми ввиду быстрого электронного обмена (Sorescu et al., 2003). Магнитоупорядоченная фаза, по-видимому, имеет состав хроммагнетита и структуру обращенной шпинели, при этом значимые вариации по пробам отношения площадей А- и В-сикстетов обусловлены вариациями содержаний Mn, Mg, Cr, Co, отклонения состава проб от стехиометрии, а также отношения числа октаэдрических ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>.

При обработке однофазных спектров и расчете значений Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>общ</sub><sup>месб</sup> использована их аппроксимация набором дублетов от ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> (рис. 2), при этом параметры дублетов и отношение площадей в нормальных и аномальных спектрах значимо различны. Двухфазные спектры аппроксимированы набором дублетов и двумя сикстета-



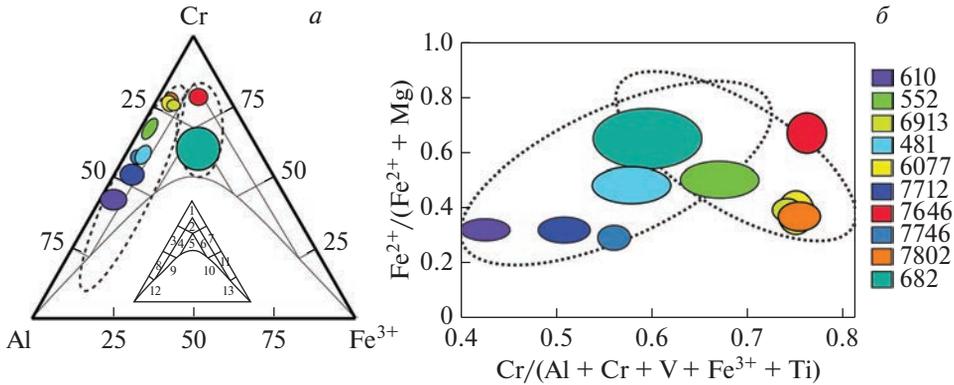
**Рис. 2.** Типичные мессбауэровские спектры хромшпинели из ультрамафитов: *а* – проба 682 (Нижнетагильский массив); *б* – 7712 (Алапаевский массив); *в* – Пе-363-2 (Йоко-Довыренский массив).

**Fig. 2.** Typical Mössbauer spectrum of Cr-spinels from ultramafites: *a* – 682 (Nizhniy Tagil); *б* – 7714 (Alapaevsk); *в* – Пе-363-2 (Yoko-Dovyrensky massif).

ми, при этом значение  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$  рассчитано для парамагнитной составляющей спектра.

Для отработки методики микрозондового определения  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$  нами подобрана серия проб парамагнитной хромшпинели, имеющих нормальные спектры со значением  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$  принадлежащими интервалы 8–31%. В качестве контрольных проанализированы пробы Алапаевского (7292, 7712, 7773, 7774) и Йоко-Довыренского массива (Пе-363-2), в которых наблюдались двухфазные и аномальный однофазный спектр соответственно.

**Химический состав.** По микрозондовым данным пробы хромшпинели, использованные в качестве лабораторных образцов сравнения, характеризуются достаточно широкими вариациями миналов: железистость  $Fe\# = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$  и хромистость  $Cr\# = Cr/(Al + Cr + V + Fe^{3+} + Ti)$  образцов варьирует в пределах от –0.24 до 0.89 и от 0.35 до 0.83, соответственно (рис. 3, *а*). При это можно выделить две серии проб: средне- ( $Fe\#$  0.24–0.48) и высокожелезистые ( $Fe\#$  0.48–0.89). Вариации состава хромшпинели наблюдаются по Fe, Al, Mg, Cr как между зернами, так и внутри зерен по направлению, как правило, от их центра к периферии (рис. 3, *а*; табл. 1). Установлено, что с



**Рис. 3.** Составы хромшпинели из ультрамафитов Урала. Залитые овалы – по данным настоящей работы; незалитые – по данным работы (Чашухин и др., 2007). Цветом обозначены номера проб 610, 552, 6913, 481, 6077, 7712, 7646, 7746, 7802, 682. Врезка – классификационная диаграмма шпинелидов (Павлов, 1949).  
 1 – хромит, 2 – субферрихромит, 3 – алумохромит, 4 – субферриалумохромит, 5 – ферриалумохромит, 6 – субалумоферрихромит, 7 – феррихромит, 8 – хромпикотит, 9 – субферрихромпикотит, 10 – субалумохроммагнетит, 11 – хроммагнетит, 12 – пикотит, 13 – магнетит.

**Fig. 3.** Composition of Cr-spinels from the Urals ultramafites. Filled ellipses obtained in present work; unfilled ellipses are according to (Chashchukhin et al., 2007). Sidebar is a classification diagram of spinels (Pavlov, 1949).  
 1 – chromite, 2 – subferrichromite, 3 – alumochromite, 4 – subferrialumochromite, 5 – ferrialumochromite, 6 – subaluminoferrichromite, 7 – ferrichromite, 8 – chrompicotite, 9 – subferrichromic picotite, 10 – subaluminochrome magnetite, 11 – chromium magnetite, 12 – picotite, 13 – magnetite.

увеличением содержания Al (уменьшением Cr и Fe) отношение  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$ , как правило, снижается: на спектрах высокоалюминиевых разностей дублет от  $Fe^{3+}$  фиксируется лишь по асимметрии спектра в низко- и высокоскоростной области.

Очевидно, что подход, основанный на данных мессбауэровской спектроскопии для аттестации лабораторных образцов сравнения по величине отношения  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$ , корректен только при достаточной близости составов зерен и их высокой однородности. Анализ BSE изображений зерен и карт распределения в них элементов положен в основу выделения в каждой из проб хромшпинели несколько (как правило, трех) наиболее однородных зерен. Для проверки “критерия однородности”  $S_c/2\sigma_c < 1$ , где

$\sigma_c = \sqrt{\bar{c}}$  – стандартное отклонение ( $\bar{c} = \frac{\sum_{i+1}^n c_i}{n}$  – среднее значение концентрации) и

$S_c = \frac{\sum_{i+1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}$  – относительное стандартное отклонение для  $n$  измеренных значений концентрации  $i$ -го элемента ( $c_i$ ) (Павлова, 2008) химический состав проб хромшпинели определялся в 10 точках для каждого зерна (табл. 2). Установлено, что данный критерий выполняется для всех зерен, отобранных нами в качестве потенциальных образцов сравнения, по каждому из элементов, входящему в их состав.

Установлено, что отношение  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$  с точностью до погрешности измерения совпадает с таковым, полученным в рамках расчетного подхода для трех зерен в каждой из проб (рис. 4; табл. 2). На этом основании был сделан вывод о существенной гомогенности выбранных проб и перспективности их использования в качестве внутрилабораторных образцов сравнения.

**Таблица 1.** Средние химические составы (мас. %) проб хромшпинели из ультрамафитов Урала.  
**Table 1.** Average chemical compositions (wt %) of Cr-spinels from the Urals ultramafites

Оксид	Проба									
	610	552	6913	481	6077	7712	7646	7746	7802	682
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.10	0.18	0.16	0.25	0.30	0.07	0.24	0.26	0.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.36	14.69	9.62	19.39	10.45	24.91	4.49	21.79	10.29	9.51
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.66	52.03	58.56	45.08	57.52	41.91	55.97	47.23	58.61	46.09
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.24	0.05	0.20	0.06	0.19	0.18	0.16	0.10	0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	2.19	3.47	4.75	5.39	3.99	4.61	9.51	3.06	4.22	14.26
MgO	15.77	10.06	12.80	10.61	12.44	15.61	6.69	16.16	14.22	8.28
FeO*	12.54	18.49	13.91	18.44	14.56	11.99	21.69	10.55	11.83	20.37
MnO	0.06	0.16	0.11	0.17	0.09	0.07	0.24	0.05	0.05	0.37
NiO	0.11	0.06	0.09	0.09	0.00	0.15	0.08	0.15	0.12	0.09
ZnO	0.15	0.18	0.05	0.20	0.00	0.04	0.20	0.03	0.04	0.17
Сумма	98.95	99.49	100.12	99.73	99.36	99.78	99.12	99.42	99.74	99.65
Коэффициенты в формулах (O = 4)										
Al	1.149	0.564	0.369	0.726	0.402	0.882	0.186	0.780	0.390	0.379
Cr	0.801	1.340	1.505	1.132	1.486	0.996	1.554	1.135	1.492	1.233
Fe <sup>3+</sup>	0.048	0.085	0.116	0.129	0.098	0.104	0.251	0.070	0.102	0.363
Mg	0.687	0.488	0.620	0.502	0.606	0.699	0.350	0.732	0.682	0.418
Fe <sup>2+</sup>	0.306	0.504	0.378	0.490	0.398	0.301	0.637	0.268	0.319	0.577
Ti	—	0.002	0.004	0.004	0.006	0.007	0.002	0.006	0.006	0.011
Mn	0.001	0.004	0.003	0.005	0.002	0.002	0.007	0.001	0.001	0.011
Ni	0.003	0.002	0.002	0.002	—	0.004	0.002	0.004	0.003	0.002
Zn	0.003	0.004	0.001	0.005	—	0.001	0.005	0.001	0.001	0.004
V	0.002	0.006	0.001	0.005	0.002	0.005	0.005	0.004	0.002	0.002
Минеральный вид	Магнезиохромит	Хромит	Магнезиохромит	Магнезиохромит	Магнезиохромит	Магнезиохромит	Хромит	Магнезиохромит	Магнезиохромит	Хромит

Примечание. \* — рассчитано из условия стехиометричности состава (Finger et al., 1972), где значение Fe<sub>общ</sub> определено по данным микронзонда.

**РЭ-спектры Fe L<sub>α,β</sub> хромшпинели** имеют сложный неэлементарный характер: их форма достаточно значимо варьирует по ОС (типичные спектры представлены на рис. 1, а, д). Зависимости положения максимума линии Fe L<sub>α</sub> и отношения интенсивностей линий Fe L<sub>β</sub>/L<sub>α</sub> от содержания Fe<sup>2+</sup>, рассчитанного из отношения Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>общ</sub><sup>месбб</sup>, где значение Fe<sub>общ</sub> определено по данным микронзонда, могут быть аппроксимированы линейными функциями с R<sup>2</sup> = 0.93 и 0.74 соответственно (рис. 5). Видно, что чувствительность анализа выше при использовании в качестве аналитического сигнала сдвига максимума Fe L<sub>α</sub>.

Апробация градуировок выполнена на контрольных пробах 7292, 7712, 7773, 7774 и Пе-363-2; полученные значения содержания Fe<sup>2+</sup> (табл. 2) удовлетворительно согласуются с месбауэровскими данными и с расчетами в стехиометрическом приближении: при градуировке по сдвигу линии Fe L<sub>α</sub> относительная погрешность определения

**Таблица 2.** Вариации по зернам степени окисления  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ , содержания FeO (мас. %), рассчитанного по данным мессбауровской спектроскопии и микрозонда в стехиометрическом приближении, положение максимума РЭ-линии  $\text{Fe}L_{\alpha}$  ( $\Delta E$ , эВ) и отношения интенсивностей линий  $\text{Fe}L_{\beta}/\text{Fe}L_{\alpha}$  для проб хромшпинели из ультрамафитов Урала

**Table 2.**  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}^{\text{Mössb}}$  and  $\text{FeO}^{\text{Mössb}}$  according to Mössbauer data,  $\text{FeO}^{\text{stoich}}$  content (wt %) according to microprobe data in the stoichiometric model,  $\text{Fe}L_{\alpha}$  maximum ( $\Delta E$ , eV) and  $\text{Fe}L_{\beta}/\text{Fe}L_{\alpha}$  lines intensities for Cr-spinel grains from the Urals ultramafites

Проба	Зерно	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$	$\text{FeO}^{\text{мессб}*}$	$\text{FeO}^{\text{стех**}}$	$\Delta E$	$\text{Fe}L_{\beta}/\text{Fe}L_{\alpha}$
481	11	18	17	18	707.38	0.58
	21		16	17	707.43	0.55
	25		16	17	707.45	0.55
552	7	14	17	18	707.45	0.56
	10		19	20	707.40	0.56
	14		17	18	707.55	0.56
610	6-1	8	13	12	707.73	0.52
	7		13	12	707.71	0.52
	11		12	12	707.70	0.53
682	3	30	19	20	707.10	0.56
	12		20	21	707.13	0.56
	17		19	19	707.12	0.56
6077	12	21	12	13	707.66	0.53
	16		12	15	707.63	0.53
	18		13	14	707.61	0.53
7646	3	26	19	22	707.16	0.57
	13		20	22	707.20	0.58
	15		20	17	707.22	0.58
568	1	18	11	10	707.71	0.49
	2		11	10	707.69	0.49
	3		11	12	707.67	0.53
888	1	31	23	22	707.07	0.56
	2		24	23	706.96	0.56
	3		23	23	707.04	0.56
907	1	30	22	22	707.14	0.56
	2		23	22	707.05	0.59
	3		21	22	707.21	0.57
1454	1	33	23	23	707.02	0.56
	2		24	23	706.98	0.57
	3		23	23	707.04	0.55
1457	1	34	20	20	707.15	0.56
	2		20	20	707.16	0.56
	3		20	22	707.11	0.56
1458	1	36	23	23	707.01	0.54
	2		22	22	707.03	0.57
	3		22	22	707.04	0.56
1459	1	31	24	23	707.04	0.57
	2		24	23	707.03	0.55
	3		24	23	707.03	0.54
1460	1	34	20	20	707.12	0.54
	2		22	23	707.03	0.56
	3		21	21	707.11	0.56

Таблица 2. Окончание

Проба	Зерно	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$	$\text{FeO}^{\text{мессб}*}$	$\text{FeO}^{\text{стех**}}$	$\Delta E$	$\text{Fe}L_{\beta}/\text{Fe}L_{\alpha}$
6013	10	17	11	14	707.58	0.55
	11		11	14	707.59	0.54
	12		10	14	707.58	0.55
7323	1	21	13	11	707.57	0.54
	2		11	10	707.62	0.55
	3		15	13	707.57	0.53
7503	1	10	14	13	707.72	0.50
	2		10	8	707.70	0.51
	3		10	8	707.71	0.51
7734	1	32	10	11	707.63	0.53
	2		11	11	707.64	0.51
	3		11	11	707.61	0.51
7292		17	12	12	707.68	0.47
7712		21	11	11	707.72	0.49
7773		23	12	12	707.66	0.50
7774		22	12	12	707.69	0.50

Примечание. \* – рассчитано из отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$ , где значение  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  определено по данным микрозонда; \*\* – рассчитано из условия стехиометричности состава по данным микрозонда.

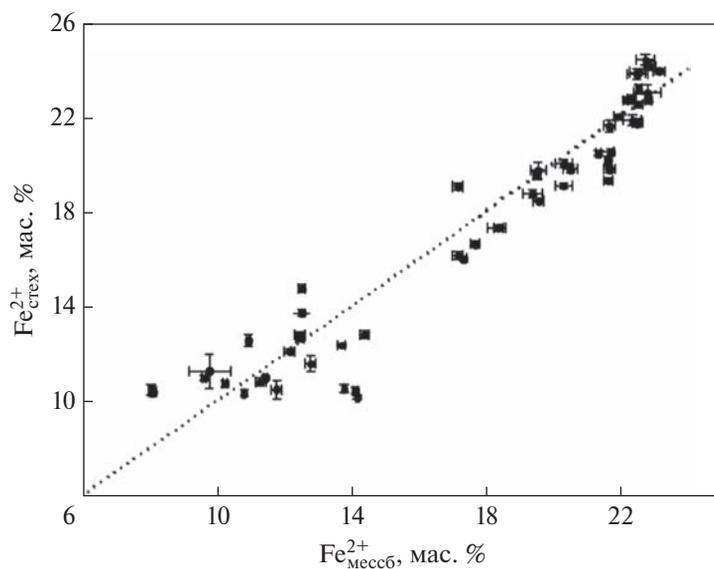
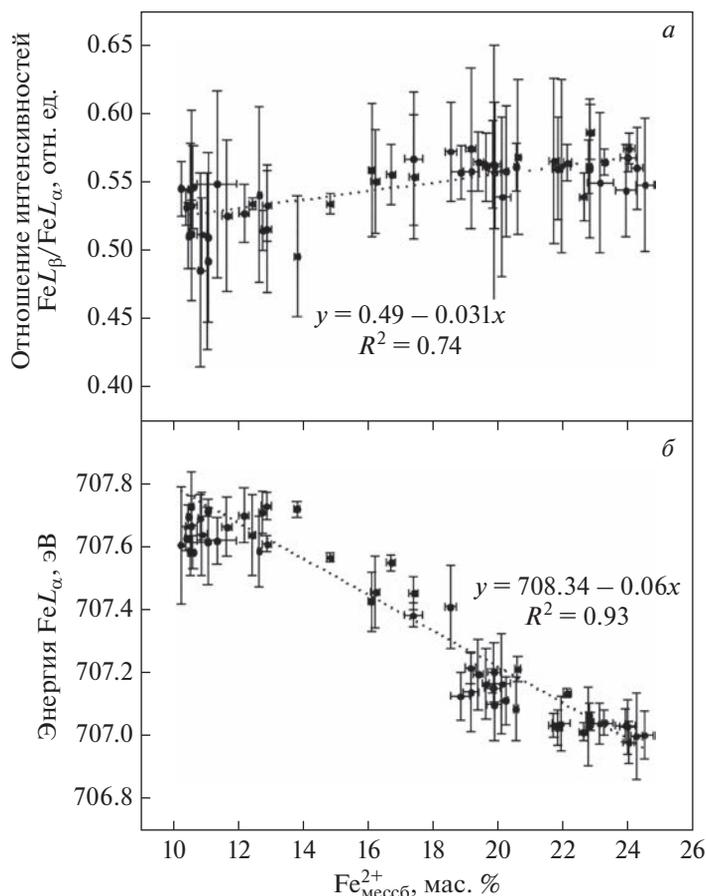


Рис. 4. Соотношение содержания  $\text{Fe}^{2+}$  по данным мессбауровской спектроскопии и микрозондового анализа в стехиометрическом приближении для проб хромшпинели из ультрамафитов Урала.

Fig. 4.  $\text{Fe}^{2+}$  contents by Mössbauer data vs. microprobe data in the stoichiometric model for Cr-spinel from the Urals ultramafites.



**Рис. 5.** Зависимости отношения интенсивностей линий  $FeL_{\beta}/FeL_{\alpha}$  (а) и положения максимума линии  $FeL_{\alpha}$  (б) от содержания  $Fe^{2+}$  по данным мессбауэровской спектроскопии для проб хромшпинели из ультрамафитов Урала.

**Fig. 5.**  $FeL_{\beta}/FeL_{\alpha}$  lines intensities (а) and  $FeL_{\alpha}$  line maximum (б) vs.  $Fe^{2+}$ -content according to Mössbauer data for Cr-spinels from the Urals ultramafites.

$Fe^{2+}$  составляет 2%. Заметим, что отношение  $Fe^{3+}/Fe^{мессб}_{общ}$  для проб 7292, 7712, 7773, 7774 с двухфазными спектрами было рассчитано по составляющей от парамагнитной фазы.

Установлено, что для предложенной серии внутрилабораторных ОС хромшпинели корреляция, рассчитанная фланговым методом для линий  $Fe L_{\alpha,\beta}$  с содержанием  $Fe^{2+}$ , прослеживается лишь на качественном уровне.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены особенности РЭ  $Fe L_{\alpha,\beta}$  спектров, полученных с использованием электронного микронзонда Cameca SX100, а также мессбауэровских спектров хромшпинели из ультрамафитов Урала. Из коллекции проб отобрано 19 внутрилабораторных ОС хромшпинели с типичными мессбауэровскими спектрами, которые могут

быть аппроксимированы набором дублетных компонент от ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Величины отношений  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ ,  $\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr} + \text{V} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ti})$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$  для ОС хромшпинели заключены в интервалах 0.24–0.89, 0.35–0.83 и 8–31%, соответственно; пробы взяты из массивов Денежкин Камень, Гладкая Сопка, Северный, Средний и Южный Крака, Войкаро-Сыньинский, Кемпирсайский и Нижнетагильский. Выделены наиболее однородные по составу зерна размером 50–100 мкм; для них значение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$  с точностью до погрешности определения совпадает с таковым, полученным из данных по их составу в рамках расчетного подхода в предположении о стехиометричности минерала. При определении валентного состояния Fe по данным РЭС в качестве градуировочной зависимости предложено использовать зависимость для внутрилабораторных ОС положения максимума линии Fe  $L_{\alpha}$  от содержания  $\text{Fe}^{2+}$ . Апробация методики на контрольных пробах хромшпинели из ультрамафитов Алапаевского массива (Средний Урал) и Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) показала, что полученные содержания  $\text{Fe}^{2+}$  и величины отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$  удовлетворительно согласуются с мессбуаэровскими и расчетными данными в стехиометрическом приближении; погрешность не выше 2%.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН, тема № АААА-А19-119071090011-6 и 123011800012-9 с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на 2021–2023 гг., Соглашение № 075-15-2021-680.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, 2014. 133 с.

Вотьяков С.Л., Шапова Ю.В., Хиллер В.В. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микронзондового датирования. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. 336 с.

Кривовичев В.Г., Гультин Ю.Л. Рекомендации по расчету и представлению формул минералов по данным химических анализов // ЗРМО. 2022. Т. 151. № 1. С. 114–124.

Куликова И.М., Баринский Р.Л. Электронно-зондовый анализ содержания ионов переходных элементов разной валентности в минералах // ЗВМО. 1998. Т. 127. № 2. С. 115–119.

Куликова И.М., Баринский Р.Л., Пеков И.В. Микронзондовый метод исследования типа химической связи атомов меди в минералах. I Бинарные соединения // ЗВМО. 2002. № 1. С. 121–125.

Куликова И.М., Баринский Р.Л., Пеков И.В., Блинов В.А. Микронзондовый метод исследования типа химической связи атомов меди в минералах. II. Минералы сложного состава // ЗРМО. 2005. Т. 134. № 1. С. 118–123.

Легкова Г.В., Войткевич В.Г., Шаркин О.П. Электронно-зондовое определение содержания  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в амфиболах // Минерал. журнал. 1982. Т. 4. № 4. С. 90–93.

Муханова А.А., Куприянова Т.А., Моргунова А.А. Определение формы нахождения железа в минералах по эмиссионным рентгеновским спектрам // VI Всероссийск. конф. по рентгено-спектральному анализу. Краснодар, 5–10 октября 2008 г. Краснодар, 2008. С. 88.

Павлов Н.В. Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов // Тр. Геол. ин-та АН СССР. 1949. Вып. 103. 91 с.

Павлова Л.А. Качество определения методом РСМА при использовании стандартных образцов предприятия базальтовых стекол и медьсодержащих сплавов // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 7. С. 717–725.

Таскаев В.И., Стручаева Г.Г., Пятков А.Г. Определение концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в пироксенах методом рентгеноспектрального микроанализа // Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. С. 154–158.

Чащухин И.С., Вотьяков С.Л., Шапова Ю.В. Кристаллохимия хромшпинели и окситермометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2007. 310 с.

Чубаров В.М. Определение  $\text{Fe}^{2+}$  в горных породах и  $\text{Mn}^{4+}$  в железомарганцевых конкрециях с использованием характеристических рентгеновских спектров. Дис. ... уч. степени канд. хим. н. Иркутск, 2012. 142 с.

### Determination of the Iron Oxidation State in Cr-Spinels by Electron Microprobe X-ray Emission Spectroscopy of $L_{\alpha,\beta}$ Lines

S. L. Votyakov<sup>a,\*</sup>, D. A. Zamyatin<sup>a</sup>, I. A. Danilenko<sup>a</sup>, and I. S. Chashchukhin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch RAS, Ekaterinburg, Russia

\*e-mail: votyakov@igg.uran.ru

The oxidation state of Fe, Cu, Eu, Ce, etc. in minerals is an important indicator of redox conditions for their formation and evolution. In this work, the features of X-ray emission  $L_{\alpha,\beta}$  spectra (XES) obtained by Cameca SX100 microprobe, as well as the Mössbauer spectra of Cr-spinels of various compositions from a number of the Urals ultramafic massifs, have been studied. Using microprobe data on the composition and homogeneity of the grains, as well as the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}^{\text{Mössb}}$ , 19 intralaboratory reference samples have been selected from a large number of the Urals Cr-spinels. Based on the analysis of BSE images and maps of the distribution of elements in Cr-spinel grains, the most homogeneous ones were identified. It was shown that, up to the determination error,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}^{\text{Mössb}}$  coincides with that obtained in the framework for calculation approach based on microprobe data on the composition and assumptions about the mineral stoichiometry. For determination of Fe oxidation state by XES data, it has been proposed to use as a calibration dependence for intralaboratory reference samples the position of the maximum of Fe  $L_{\alpha}$  line on the content of  $\text{Fe}^{2+}$ ; the latter is satisfactorily approximated by a linear function ( $r_{xy} = 0.96$ ); the relative error of  $\text{Fe}^{2+}$  determination is 2%. Approbation of the developed approach was carried out on a series of control samples of Cr-spinels; the obtained values of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  agree satisfactorily with the Mössbauer and calculated data in the stoichiometric approximation.

**Keywords:** iron valence state, Cr-spinel, X-ray emission spectroscopy, Mössbauer spectroscopy

### REFERENCES

- Albee A.L., Chodos A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  in oxides and silicates and its application to petrologic problems. *Amer. Miner.* **1970**. Vol. 55. N 3–4. P. 103–107.
- Andreozzi G.B., Halenius U., Skogby H. Spectroscopic active  $\text{IVFe}^{3+}-\text{VIFe}^{3+}$  clusters in spinel-magnesianoferrite solid-solution crystals: a potential monitor for ordering in oxide spinels. *Phys. Chem. Miner.* **2001**. Vol. 28. P. 435–444.
- Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. Structure, isomorphism, formulas, classification of minerals. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University Press, **2014**. 133 p. (in Russian).
- Buse B., Kearns S.L. Spatial resolution limits of EPMA. In: *Book of Tutorials and Abstracts of 16th European workshop on modern developments and applications in microbeam analysis*. Norway, 19–23 May 2019. Trondheim: EMAS, **2019**. P. 255–268.
- Chashchukhin I.S., Votyakov S.L., Shchapova Yu.V. Crystal chemistry of chrome spinel and oxythermobarometry of ultramafic rocks in folded areas. Ekaterinburg: IGG UB RAS, **2007**. 310 p. (in Russian).
- Chubarov V.M. Determination of  $\text{Fe}^{2+}$  in rocks and  $\text{Mn}^{4+}$  in ferromanganese nodules using characteristic X-ray spectra. Ph.D. thesis. Irkutsk: Irkutsk State University, **2012**. 142 p. (in Russian).
- Di Genova D., Hess K.U., Oryaelle Chevrel M., Dingwell D.B. Models for the estimation of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  ratio in terrestrial and extraterrestrial alkali- and iron-rich silicate glasses using Raman spectroscopy. *Amer. Miner.* **2016**. Vol. 101. P. 1032–1042.
- Droop G.T.R. A general equation for estimating  $\text{Fe}^{3+}$  concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses using stoichiometric data. *Miner. Mag.* **1987**. Vol. 51. N 3. P. 431–435.
- Fialin M., Wagner C., Metrich N., Humler E., Galois L., Bezos A.  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  vs. Fe  $L_{\alpha}$  peak energy for minerals and glasses: Recent advances with the electron microprobe. *Amer. Miner.* **2001**. Vol. 86. N 4. P. 456–465.
- Fialin M., Bezos A., Wagner C., Metrich N., Humler E. Quantitative electron microprobe analysis of  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ : Basis concepts and experimental protocol for glasses. *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. N 4. P. 654–662.

- Finger L.W. The uncertainty of the calculated ferric iron content of a microprobe analysis. *Carnegie. I. Wash.* **1972**. Vol. 71. P. 600–603.
- Höfer H.E. Quantification of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  by electron microprobe analysis – New developments. In: *Mössbauer Spectroscopy*. Dordrecht: Springer, **2003**. P. 239–248.
- Höfer H.E., Brey G.P. The determination of the oxidation state of iron by the electron microprobe. *Eur. J. Miner.* **1994**. Vol. 6. P. 407–418.
- Höfer H.E., Brey G.P. The iron oxidation state of garnet by electron microprobe: Its determination with the flank method combined with major-element analysis. *Amer. Miner.* **2007**. Vol. 92. P. 873–885.
- Höfer H.E., Brey G.P. Ferric iron determination by EPMA: Application in Earth Sciences. In: *Book of Tutorials and Abstracts of 16th European workshop on modern developments and applications in microbeam analysis*. Norway, 19–23 May 2019. Trondheim: EMAS, **2019**. P. 394–396.
- Höfer H.E., Weinbruch S., Mccammon C.A., Brey G.P. Comparison of two electron probe microanalysis techniques to determine ferric iron in synthetic wüstite samples. *Eur. J. Miner.* **2000**. Vol. 12. N 1. P. 63–71.
- Hughes E.C., Buse E., Kearns S.L., Blundy J.D., Kilgour G., Mader H.M., Brooker R.A., Balzer R., Botcharnikov R.E., Genova D.D., Almeev R.R., Riker J.M. High spatial resolution analysis of the iron oxidation state in silicate glasses using the electron probe. *Amer. Miner.* **2018**. Vol. 103. P. 1473–1486.
- Krivovichev V.G., Gulbin Yu.L. Recommendations for mineral formula calculations from chemical analytical data. *Zapiski RMO (Proc. Russian. Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 2. P. 114–124 (in Russian).
- Kulikova I.M., Barinsky R.L. Electron probe microanalysis of the content of different valence ions of transition elements in minerals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1998**. Vol. 127. N 2. P. 115–119 (in Russian).
- Kulikova I.M., Barinsky R.L., Pekov I.V. Microprobe method for studying the type of chemical bonding of copper atoms in minerals. I Binary compounds. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2002**. Vol. 131. N 1. P. 121–125 (in Russian).
- Kulikova I.M., Barinsky R.L., Pekov I.V., Blinov V.A. Microprobe method for studying the type of chemical bonding of copper atoms in minerals. II. Minerals of complex composition. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2005**. Vol. 134. N 1. P. 118–123 (in Russian).
- Kuno A., Santos R., Matsuo M., Takago B. Characterization of natural chromite samples from ophiolite complexes in the Philippines by  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer spectroscopy. *J. Radioanalyt. Nuclear Chem.* **2000**. Vol. 246. N 1. P. 79–83.
- Legkova G.V., Voitkevich V.G., Sharkin O.P. Electron probe determination of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  content in amphiboles. *Miner. J.* **1982**. Vol. 4. N 4. P. 90–93 (in Russian).
- Lenaz D., Lugh V. Raman spectroscopy and the inversion degree of natural Cr-bearing spinels. *Amer. Miner.* **2017**. Vol. 102. N 2. P. 327–332.
- Mukhanova A.A., Kupriyanova T.A., Morgunova A.A. Determination of the form of iron in minerals by X-ray emission spectra. In: *Mat. 21th Russian Conf. on X-ray spectral analysis*. Krasnodar, 5–10 October 2008. Krasnodar, **2008**. P. 88 (in Russian).
- O'niions R.K., Smith D.G.W. Investigations of the LII, III X–Ray emission spectra of Fe by electron microprobe, Part 2: The FeLII, III spectra of Fe and Fe-Ti oxides. *Amer. Miner.* **1971**. Vol. 56. P. 1452–1463.
- Pavlov N.V. Chemical composition of chrome-spinels in connection with the petrographic composition of rocks of ultrabasic intrusions. *Proc. Geol. Inst. Acad. Sci. USSR*. **1949**. Vol. 103. 91 p.
- Pavlova L.A. The quality of measure by the EPMA using standard samples of an enterprise of basalt glasses and copper-containing alloys. *Russian J. Anal. Chem.* **2008**. Vol. 63. N 7. P. 717–725 (in Russian).
- Sorescu M., Tarabasanu-Mihaila D., Diamandescu L. A Mössbauer study of manganese-doped magnetite. *Mater Lett.* **2003**. Vol. 57. P. 1867–1869.
- Votyakov S.L., Shchapova Yu.V., Khiller V.V. Crystal chemistry and physics of radiation-thermal effects in a number of U-Th-bearing minerals as a basis for their chemical microprobe dating. Ekaterinburg: IGG UB RAS, **2011**. 336 p. (in Russian).
- Taskaev V.I., Struchaeva G.G., Pyatkov A.G. Measure the concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in pyroxenes by X-ray spectral microanalysis. In: *Methods of X-ray spectral analysis*. Novosibirsk: Nauka, **1986**. P. 154–158 (in Russian).