

## Импедансная высокотемпературная спектроскопия как метод фиксации начальных стадий фазовых превращений минералов (на примере альмандина из Верхоловской гранатовой копи, Средний Урал)

И. А. Желунцын<sup>1</sup>, З. А. Михайловская<sup>1,2</sup>, С. Л. Вотяков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: zhelunitsyn@igg.uran.ru

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620075, г. Екатеринбург, пр-т Ленина, 51

Поступила в редакцию 23.01.2025 г., принята к печати 04.03.2025 г.

**Объект исследования и методы.** Методом импедансной высокотемпературной спектроскопии в режиме нагрева-охлаждения при температурах 200–900°C и частот 1–10<sup>6</sup> Гц с использованием электродов из платины и кобальта лантана-стронция изучены электрические характеристики природного образца альмандина из Верхоловской гранатовой копи (Средний Урал, Россия). Полученные результаты интерпретированы в сопоставлении с термогравиметрическими и рентгеноструктурными данными, а также данными диффузионного светорассеяния порошков альмандина в исходном состоянии, после отжига при 750°C и модельного синтетического оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Результаты.** В режиме охлаждения наблюдается прямолинейная зависимость с изломом в области температур 600–625°C с характерными энергиями активации  $E_a^{\square}$  0.58 и 0.81 эВ для низкотемпературной (200–625°C) и высокотемпературной (625–900°C) областей, соответственно. В цикле нагрева-охлаждения на зависимости фиксируется аномалия при 750°C, в результате которой с ростом температуры сопротивление образца не меняется либо меняется незначительно. Анализ данных импедансной спектроскопии позволил зафиксировать начало разложения образца альмандина уже при 750°C; ранее об изменении фазового состава при данной температуре не сообщалось. Начальная стадия деградации альмандина сопровождается выделением на его поверхности наноразмерных частиц оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждено данными диффузного рассеяния света. Традиционные методы фиксации изменения фазового состава (ТГ-ДТА и рентгенофазовый анализ) указывают на появление фазы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> только при температурах выше 750°C, что может быть связано с их недостаточной чувствительностью и/или специфической морфологией выделяющейся фазы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Выводы.** Влияние малых изменений фазового состава соединений (начальных стадий фазовых превращений) открывает перспективы использования импедансной спектроскопии для фиксации и изучения начальных стадий температурного разложения минералов и синтетических материалов.

**Ключевые слова:** альмандин, импедансная спектроскопия, температурная устойчивость, термогравиметрия, диффузное рассеяние

### Источник финансирования

Работа выполнена в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН в рамках тем №№ 123011800012-9 и 124020300057-6 государственного задания ИГГ УрО РАН

## High-temperature impedance spectroscopy as a technique for monitoring the initial stages of phase transformations in minerals (exemplified by almandine from the Verkhlovskaya garnet mine, Middle Urals)

Ivan A. Zhelunitsyn<sup>1</sup>, Zoya A. Mikhaylovskaya<sup>1,2</sup>, Sergey L. Votyakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS,

15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: zhelunitsyn@igg.uran.ru

<sup>2</sup>Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 51 Lenin av., Ekaterinburg 620075, Russia

Received 23.01.2025, accepted 04.03.2025

**Для цитирования:** Желунцын И.А., Михайловская З.А., Вотяков С.Л. (2025) Импедансная высокотемпературная спектроскопия как метод фиксации начальных стадий фазовых превращений минералов (на примере альмандина из Верхоловской гранатовой копи, Средний Урал). *Литосфера*, **25**(2), 295–308. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-295-308>. EDN: YWMLUH

**For citation:** Zhelunitsyn I.A., Mikhaylovskaya Z.A., Votyakov S.L. (2025) High-temperature impedance spectroscopy as a technique for monitoring the initial stages of phase transformations in minerals (exemplified by almandine from the Verkhlovskaya garnet mine, Middle Urals). *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 295–308. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-295-308>. EDN: YWMLUH

**Research subject and Methods.** The electrical characteristics of an almandine sample from the Verkhovskaya garnet mine (Middle Urals, Russia) were studied using high-temperature impedance spectroscopy in both heating and cooling modes, over a temperature range of 200–900°C and a frequency range of 1–10<sup>6</sup> Hz. For this method, electrodes made of platinum and lanthanum-strontium cobaltite were employed. The results were interpreted in combination with thermogravimetric data, X-ray diffraction XRD analyses and diffuse light scattering measurements for almandine powders in their initial state, after annealing at 750°C and for model synthetic iron oxide Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Results.** In the cooling mode, a linear dependence was observed with a break in the temperature range of 600–625°C with characteristic activation energies  $E_a$  0.58 и 0.81 eV in the low-temperature (200–625°C) and high-temperature (625–900°C) regions, respectively. During the heating-cooling cycle an anomaly was noted at 750°C, where the sample's resistance remained constant or changed insignificantly with increasing temperature. Analysis of impedance spectroscopy data revealed the onset of decomposition of the almandine sample already at 750°C. Previously, no changes in phase composition had been reported at this temperature. The initial stage of almandine destruction is accompanied by the formation of nanosized particles of iron oxide Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on its surface, which was confirmed by diffuse light scattering data. Traditional methods of detecting changes in phase composition (TG-DTA and X-ray phase analysis) indicate the appearance of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase only at temperatures above 750°C. This may be associated with their insufficient sensitivity and/or the specific morphology of the released Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase. **Conclusions.** The impact of minor changes in the phase composition of compounds (initial stages of phase transformations) highlights the potential of impedance spectroscopy as a valuable tool for recording and investigating the early stages of thermal decomposition of both minerals and synthetic materials.

**Keywords:** almandine, impedance spectroscopy, temperature resistance, thermogravimetry, diffuse light scattering

#### Funding information

The work was carried out in the Common Use Center “Geoanalitik”, within the framework of the program No. 123011800012–9 and 124020300057–6 of the Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS

#### Acknowledgements

The authors are grateful to V.G. Petrishcheva for obtaining and interpreting the TG-DTA experiments, to T.Ya. Gulyaeva and O.V. Galakhova for obtaining and interpreting the XRD data.

## ВВЕДЕНИЕ

Важный аспект изучения минеральных равновесий и реконструкции условий кристаллизации и эволюции минералов и синтетических материалов – анализ их фазовых превращений; это направление исследований для природных гранатов остается актуальным и сегодня, поскольку данные минералы стабильны в широком диапазоне рТ-условий, что предполагает их распространенность в области от нижней части земной коры до мантии. Как правило, теоретические представления о температурных, барических и концентрационных диапазонах устойчивости различных фаз описываются методами физико-химического моделирования (Салихов и др., 2001; Ощепкова и др., 2020). Для получения экспериментальных данных по фазовому составу минеральных образований и синтетических соединений традиционно используются дифракционные методы *in situ* или из “закаленных” состояний. Для фиксации фазовых изменений минералов и материалов также широко применяется термогравиметрия, колориметрия, термический анализ, мессбауэровская, рамановская, ИК-спектроскопия, а также разнообразные микроскопические методы (Иванова и др., 1974; Varcova et al., 2001; Aparicio et al., 2012). В материаловедческих исследованиях достаточно широко распространено использование магнитных, тепло- и электропроводящих характеристик как маркеров раз-

ложения фаз. Среди указанных “нетрадиционных” наиболее доступным методом является аттестация электропроводящих свойств образцов в варианте импедансной высокотемпературной спектроскопии, как наиболее информативной методики, учитывающей различные вклады в проводящие и диэлектрические свойства материалов (Roberts, Tumburzy, 1993; Huebner, Dillenburg, 1995).

В работах 1970–1980 гг. (см. например, (Пархоменко, 1984)) выполнен детальный анализ электропроводящих характеристик природных гранатов, в том числе железосодержащих; установлено, что проводимость последних главным образом связана с катионами Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. С использованием постоянноточковой методики в режимах нагрева-охлаждения от 200 до 1000°C образцы пиропы и альмандина изучены в работе (Lastovickova, 1982); показано, что кривые Аррениуса для пиропы одинаковы в обоих режимах; напротив, для альмандина они существенно различны, причем даже при высоких температурах стационарное (равновесное) значение проводимости достигается только после длительной (не менее 4 часов) выдержки образцов. При многократных циклах нагрева-охлаждения температурные зависимости электропроводности при охлаждении практически совпадают, в то время как при нагреве они различны по форме, и значения электропроводности при нагреве систематически более высокие. Заметим, что значимых структурных преобразований минерала по данным

рентгенофазового анализа до температур в 800°C не происходит; они возможны только при 800–1000°C; по термогравиметрическим данным разложение минерала с образованием магнетита и гематита происходит при 900–980°C (Иванова и др., 1974). Таким образом вопрос о причинах различия кривых электропроводности при нагреве-охлаждении в области до температур в 900°C остается открытым; нельзя исключить процесс окисления железа при этих и более низких температурах и влияния изменения соотношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  на проводимость альмандина.

Исследования электропроводности природных и синтетических образцов пиропы и альмандина продолжаются в последние годы (Romano et al., 2006; Dai et al., 2013, 2020); изучено влияние на электрический сигнал давления, температуры и содержания воды; установлено, что проводимость синтетических и природных альмандин-содержащих минералов выше по сравнению с пироповыми гранатами; показано, что наряду с давлением и температурой на значение электропроводности влияет и активность кислорода. Тем не менее вопрос интерпретации “аномальных” изменений электропроводности альмандина в режиме нагрева-охлаждения в области 600–1000°C, поднятый в цитированных выше ранних публикациях 1970–1980 гг., подробно не изучался и остается открытым.

*Цель работы* – изучение фазовых превращений минерала альмандина по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии, сопоставительный анализ с термогравиметрическими и рентгеноструктурными данными, а также данными диффузионного светорассеяния (на примере пробы из Верхововской гранатовой копи, Средний Урал). Используемые аналитические методики описаны в работе авторов в настоящем спецвыпуске (Желунцын и др., 2025). Исследованы кристаллы альмандина размером порядка  $10 \times 8 \times 6 \text{ мм}^3$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Химический и фазовый состав.** Основные примеси в исследованном альмандине – Ca, Mg, Mn: по данным рентгено-флуоресцентного анализа (спектрометр EDX-8000), усредненным для серии экспериментальных точек в области  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  кристалла, кристаллохимическая формула минерала имеет вид  $\text{Fe}_{1.81}\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.28}\text{Al}_{2.15}\text{Si}_{2.96}\text{O}_{12}$  (расчет с учетом степени окисления железа +2 и O = 12).

На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы образцов альмандина в исходном состоянии и после отжига при 750 и 900°C. Видно, что основной фазой является гранат, при этом фиксируется примесь кварца (до ~25%); в исходном альмандине наблюдаются следы железозалюминиевого силиката-гидроксогидрата (PDF #00-053-0844), а в образце после отжига при 750°C – достаточно

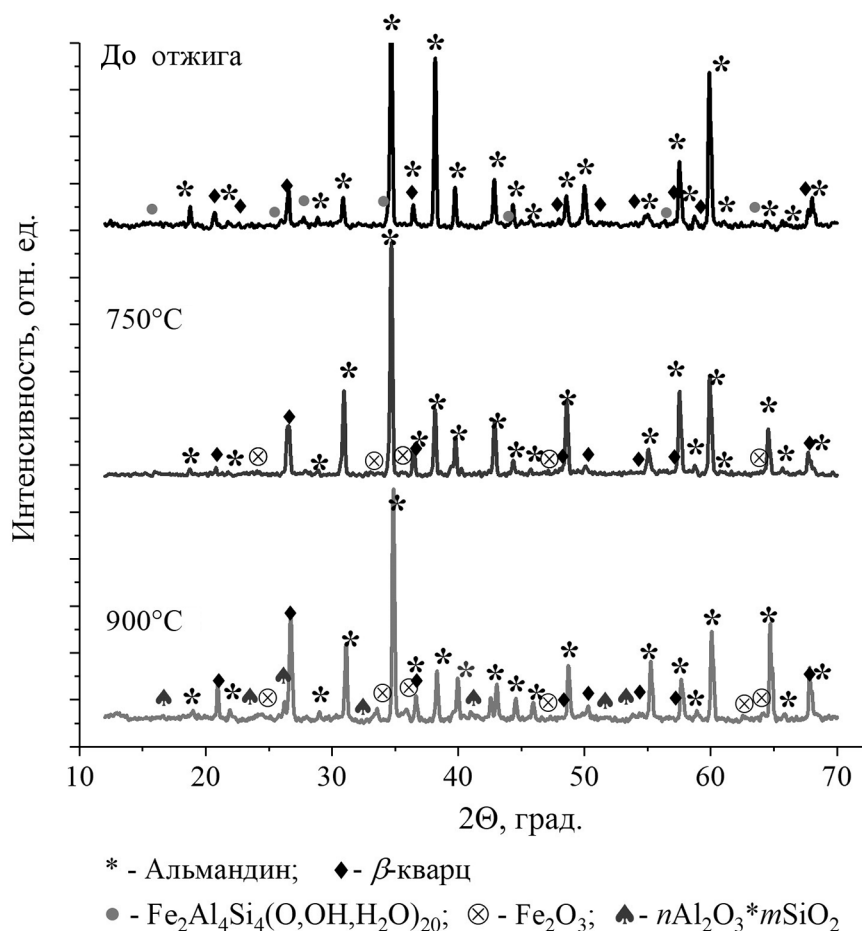
слабые рефлексы, которые могут быть отнесены к фазе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В альмандине после отжига при 900°C фиксируется присутствие фаз гематита и алюмосиликатов муллита и силманита.

Заметим, что ранее (Barkova et al., 2001) по данным мессбауэровской спектроскопии было зафиксировано разложение альмандина в области 750°C; выделяющийся при этом оксид железа представлял из себя наночастицы различных кристаллических форм, распределенных по поверхности зерен. Представляется, что малый размер зерен и их равномерное распределение по образцу альмандина на начальных стадиях фазовых преобразований затрудняет обнаружение фазы оксида железа методом рентгенофазового анализа.

**Термогравиметрический анализ.** ТГ-ДТА измерения получены в трех (I–III) циклах нагрева-охлаждения. На рис. 2а представлены данные ТГ-ДТА для цикла I нагрева и охлаждения. Общее изменение массы образца не превышает 0.5%. Низкотемпературный пик на кривой ДТГ в области 200°C вероятно связан с потерей адсорбированной воды. Последующее снижение массы происходит вплоть до температуры порядка 810°C, и может быть связано с потерей кристаллической воды и/или разложением фаз с выделением легколетучих компонентов. Затем наблюдается небольшой рост, вероятно вызванный частичным окислением альмандина в результате его разложения. При охлаждении образца не наблюдается каких-либо изменений массы. Эффект роста массы выше 810°C воспроизводим во всех трех циклах (на рис. 2б представлены данные по изменению массы в каждом из них).

Как отмечалось выше по данным мессбауэровской спектроскопии было зафиксировано разложение альмандина в области 750°C (Barkova et al., 2001). Напротив, по данным ТГ-ДТА согласно (Иванова и др., 1974) разложение альмандина с выделением оксидов железа наблюдается только при температурах в 900–920°C, а отжиг при 750°C не вызывает значимого увеличения массы образца вследствие его окисления с образованием гематита. Исследование термических эффектов методом ДСК также не зафиксировало каких-либо эффектов, связанных с фазовыми превращениями в температурной области при 750°C (Aparicio et al., 2012). Малое содержание примесной фазы оксидов железа и незначительный температурный эффект ее образования, по-видимому, не позволяют зафиксировать ее образование методами ДСК и ДТА.

**Диффузное рассеяние.** На рис. 3 представлены спектры диффузионного рассеяния порошков альмандина в исходном состоянии, а также после отжига при 750°C в течение 8 ч и синтетического оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ч.д.а., “Реахим”); последний – с целью сопоставительного анализа. Исследование влияния отжига при температуре в 750°C было проведено нами, следуя работе (Barkova et al., 2001),



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов альмандина в исходном состоянии и после отжига при 750 и 900°C.

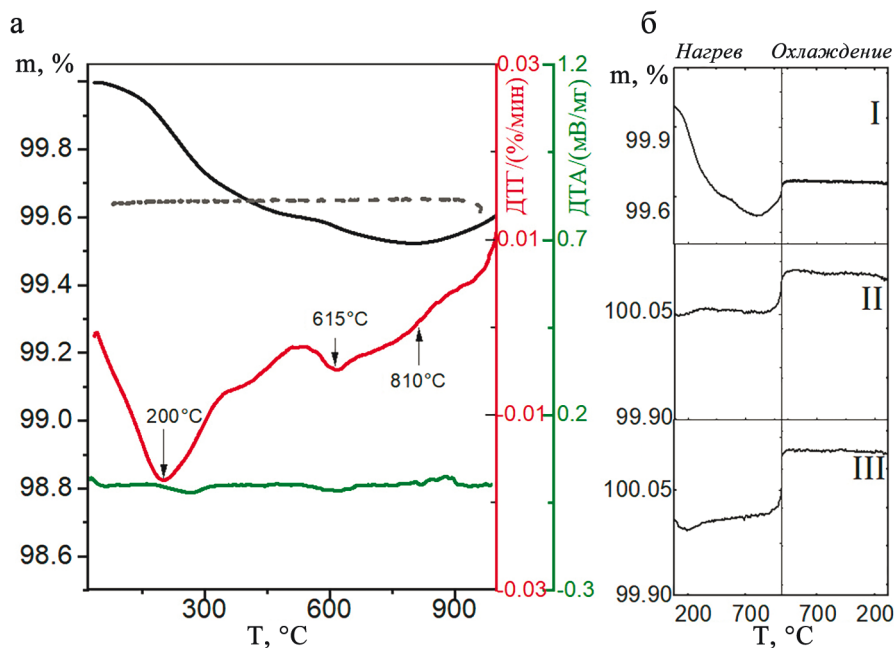
**Fig. 1.** XPRD data for almandine samples (before calcination, after calcination at 750 and 900°C).

с целью проверки гипотезы, что уже начиная с данной температуры возможно выделение на поверхности зерен альмандина наноразмерных частиц оксидов железа. Отметим, что метод диффузного рассеяния позволяет фиксировать на зернах основной фазы в том числе и наноразмерные покрытия (Morales et al., 2007; Lassoued et al., 2017).

Полученный нами спектр порошка синтетического оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (см. рис. 3) согласуется с литературными данными (Townsend et al., 2011; Muzino, Yao, 2021); при этом на спектре присутствуют очень слабые линии, характерные для ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , что может быть связано с исходной чистотой не отожженного на воздухе реактива. Спектры альмандина до и после отжига также типичны для гранатов группы пироп-альмандина (Izawa et al., 2018): на них фиксируется ряд плохо разрешенных полос поглощения, связанных с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Заметим, что, согласно теории Кубелки-Мунка, простое суммирование спектров отражения/рассеяния отдельных фаз для многофазных

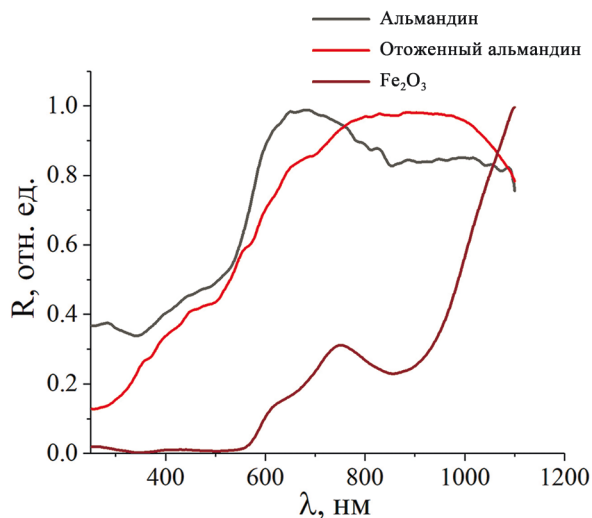
образцов не допускается. Последнее обстоятельство не позволяет делать выводы о точном положении максимумов полос поглощения на полученных спектрах отожженного альмандина, возможно содержащего и примесные фазы. При этом известно (Torrent, Vidal, 2002), что для анализа смесей, включающих разнообразные оксиды железа, эффективно использование “производной спектроскопии”, основанной на сравнении вторых производных функции Кубелки-Мунка для рассматриваемых смесей. При этом полосы поглощения смесей приходится на локальные минимумы вычисленных вторых производных, а соответствующие функции многофазных смесей удовлетворительно отвечают условиям аддитивности.

На рис. 4 представлены вторые производные функции Кубелки-Мунка для порошков альмандина в исходном состоянии, а также после отжига при 750°C и синтетического оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , где стрелками обозначены основные полосы поглощения соединений. Максимумы полос, в целом, со-



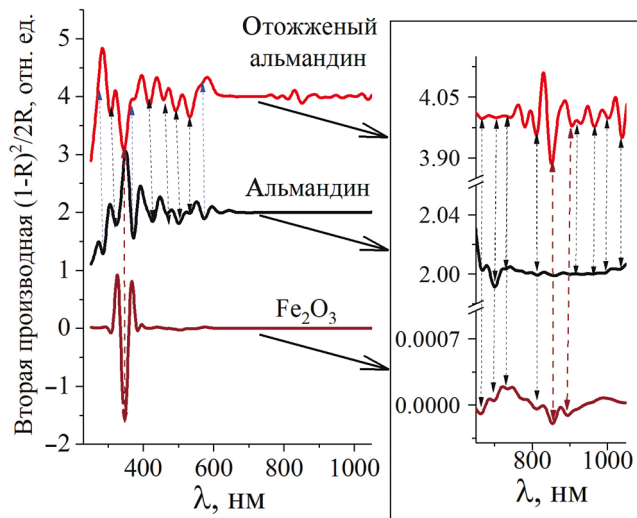
**Рис. 2.** ТГ-ДТА данные для цикла I нагрева – охлаждения образца альмандина (а); изменение массы образца альмандина в каждом из трех (I–III) циклов (б).

**Fig. 2.** TG-DTA curves for first cycle of heating-cooling of almandine sample (a); TG curves for three cycles of heating-cooling of almandine sample (b).



**Рис. 3.** Спектры диффузного отражения порошков альмандина в исходном состоянии, после отжига при 750°C и синтетического оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Fig. 3.** Diffuse scattering spectra of almandine, calcinated at 750°C almandine and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powders.



**Рис. 4.** Вторые производные функции Кубелки-Мунка, отнормированные и сдвинутые по оси ОУ, для порошков альмандина в исходном состоянии, после отжига при 750°C и синтетического оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Стрелки – полосы поглощения; вставка – увеличенный фрагмент спектра в диапазоне 650–1050 нм.

**Fig. 4.** The second derivatives of the Kubelka-Munk function (normalized, shifted along the ordinate) for almandine powders, calcinated almandine, and synthetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

The arrows show the absorption bands, and the inset shows an enlarged fragment of the spectrum in the 650–1050 nm range.

гласуются с литературными данными (табл. 1); при этом их однозначное сопоставление с электронными переходами затруднительно вследствие значимого влияния локальной структуры, в результате чего возможны значительные (до десятков нм) сдвиги положения их максимумов (Torrent, Vidal,

**Таблица 1.** Полосы поглощения (нм) в спектрах диффузного отражения порошков альмандина в исходном состоянии, после отжига при 750°C и синтетического оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**Table 1.** Absorption bands (nm) in the diffuse reflection spectra of almandine powders in the initial state, after annealing at 750°C and synthetic iron oxide Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Альмандин, исходное состояние |                                            | Альмандин после отжига при 750°C |                                                                                                                                                   | Синтетический оксид железа Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                            |
|-------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Полоса поглощения             | Природа полосы                             | Полоса поглощения                | Природа полосы                                                                                                                                    | Полоса поглощения                                         | Природа полосы                             |
| 287, 322                      | МЛПЗ [I]                                   | 307                              | МЛПЗ [I]                                                                                                                                          |                                                           |                                            |
|                               |                                            | 346                              | Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> C-3 [I]                                                                                                            | 346                                                       | Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> C-3 [I]     |
| 372                           | Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> C-3 [II]    | 372                              | Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> C-3 [II]                                                                                                           |                                                           |                                            |
| 428                           | Fe <sup>2+</sup> <sub>VIII</sub> C-3 [III] | 417                              | Fe <sup>2+</sup> <sub>VIII</sub> C-3 [III]                                                                                                        | 417 (слабый)                                              | Fe <sup>2+</sup> <sub>VIII</sub> C-3 [III] |
| 468                           | Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> C-3 [IV]    | 459                              | Fe <sup>2+</sup> <sub>VIII</sub> + Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> →<br>Fe <sup>3+</sup> <sub>VIII</sub> + Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> ИВПЗ [V] | 506 (слабый)                                              | Fe <sup>2+</sup> <sub>VIII</sub> C-3 [VI]  |
| 502, 539, 573                 | Fe <sup>2+</sup> <sub>VIII</sub> C-3 [VI]  | 493, 532, 566                    | Fe <sup>2+</sup> <sub>VIII</sub> C-3 [III]                                                                                                        | 544                                                       | Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> C-3 [I]     |
| 622                           | Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> C-3 [IV]    | 780, 813                         | Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> C-3 [IV]                                                                                                           | 670, 811                                                  | Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> C-3 [IV]    |
| 669, 700                      | Fe <sup>2+</sup> <sub>VIII</sub> C-3 [III] | 850                              | Fe <sup>2+</sup> <sub>VIII</sub> C-3 [III]                                                                                                        | 856, 895<br>(слабые)                                      | Fe <sup>2+</sup> <sub>VIII</sub> C-3 [III] |
| 1070                          | Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> C-3 [VI]    | 1041 (слабые)                    | Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> C-3 [VI]                                                                                                           |                                                           |                                            |

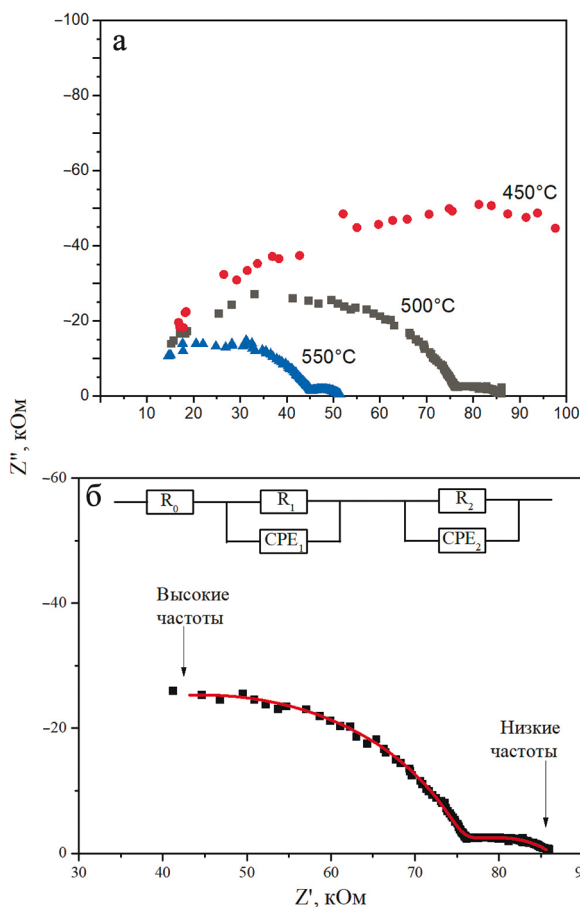
Примечание. C-3 – спин-запрещенный переход (с изменением полного спина); ИВПЗ – интравалентный переход с переносом заряда; МЛПЗ – металл (Fe)-лигандные (O) переходы с переносом заряда; I – согласно (Mizuno, Yao, 2021), II – (Burns, 1993), III – (Izawa et al., 2018), IV – (Manning, 1967), V – (Taran et al., 2007), VI – (Keppler, McCammon, 1996).

Note. C-3 – spin-forbidden transition (with a change in the total spin); ИВПЗ – intravalence transition with charge transfer; МЛПЗ – metal (Fe)-ligand (O) charge transfer transitions; I – according to (Mizuno, Yao, 2021), II – (Burns, 1993), III – (Izawa et al., 2018), IV – (Manning, 1967), V – (Taran et al., 2007), VI – (Keppler, McCammon, 1996).

2002). Установлено, что после отжига исследованного альмандина, с одной стороны, происходит общий сдвиг линий поглощения и изменение их интенсивностей, что может быть связано с упомянутыми локальными структурными перестройками, вероятно, происходящими вблизи точки разложения вещества (см. табл. 1, рис. 4), а также с изменением общего валентного состояния железа (соотношения ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>). С другой стороны, в спектре отожженного образца появляется довольно интенсивная линия поглощения с максимумом в области ~346 нм, характерная именно для оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, спектры диффузионного рассеяния свидетельствуют об явном изменении фазового состава на поверхности зерен ниже температуры в 900°C, обозначенной в литературе (Иванова и др., 1974), а также ниже температуры в 810°C, установленной нами по ТГ-ДТА данным. Фаза, выделяющаяся в малых количествах при 750°C в исследованном нами альмандине, по-видимому, представляет из себя оксид железа.

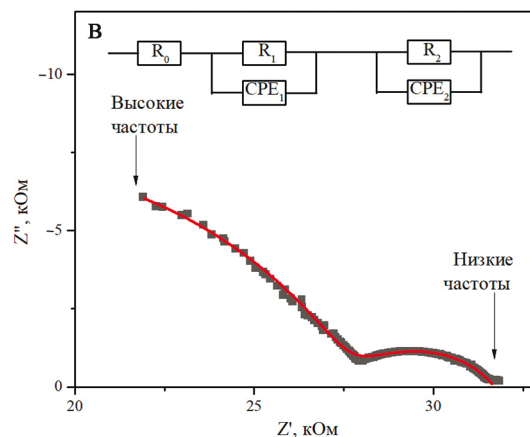
**Импедансная спектроскопия.** Спектры импеданса альмандина, полученные в диапазоне 200–900°C и частотах 1–10<sup>6</sup> Гц при использовании платиновых и сложнооксидных электродов, в значительной степени подобны по виду: во всем температурном диапазоне годографы представляют собой сочетание двух деформированных полуокружностей. В области низких температур, при высоких ча-

стотах можно зафиксировать первый полуокруг, отсекающий ненулевое значение на действительной оси комплексных координат (рис. 5а). В области высоких температур соответствующая отсечка локализуется вблизи нулевого значения. В низкочастотной области во всем температурном диапазоне присутствует второй деформированный полуокруг, соответствующий электродному процессу. Каждый полуокруг соответствует параллельному соединению резистора и конденсатора (Huebner, Dillenburg, 1995), в котором емкостная составляющая порядка 10<sup>-11</sup> Ф для первого высокочастотного полуокруга, и 10<sup>-6</sup> Ф для низкочастотного полуокруга. Обобщенная эквивалентная схема представлена на рис. 5б, где для учета искажений полуокругов вместо конденсаторов использованы элементы постоянной фазы (CPE), имеющие аналогичные емкостные характеристики. Представленная схема содержит два R-CPE компонента (параллельное соединение) и резистор R<sub>0</sub>, отражающий значение левой отсечки первого полуокруга (в области высоких температур 0 < R<sub>0</sub> < R<sub>1</sub>, точное значение определить не всегда возможна из-за частотных ограничений прибора). Емкостные составляющие элементов CPE<sub>1</sub> и CPE<sub>2</sub> (см. рис. 5б, в) показывают, что соответствующие ненулевые сопротивления R<sub>0</sub> и R<sub>1</sub> относятся к внутризеренному и зернограничному сопротивлению (в области высоких температур разделение внутрезеренной и зернограничной проводимости невозможно), а R<sub>2</sub> – к сопротивлению электродного



**Рис. 5.** Типичные спектры импеданса альмандина при различных температурах с использованием Pt электродов в режиме охлаждения (а); годограф импеданса альмандина при 500°C (б) и 600°C (в), снятого в режиме охлаждения, и соответствующая эквивалентная схема: черные точки – эксперимент, красная линия – модельная зависимость.

**Fig. 5.** Typical impedance spectra of almandine at different temperatures with Pt electrodes in cooling mode (a); impedance spectrum of almandine at 500°C (б) and 600°C (в) performed in cooling mode, and corresponding equivalent circuit (black points are experimental points, red line is the model dependence).



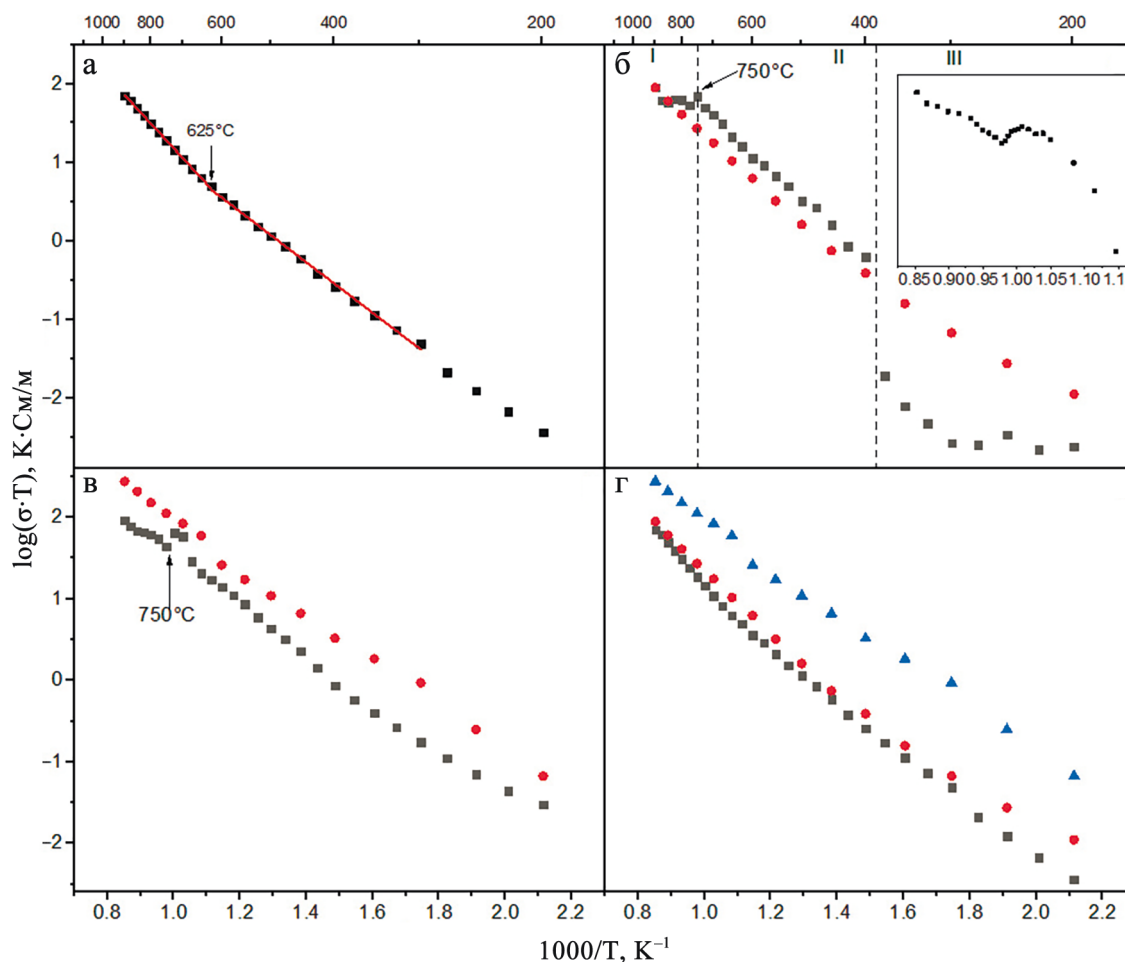
процесса, что характерно для смешанных проводников (Irvine et al., 1990). Общее сопротивление образца при этом рассчитывается как сумма  $R_0$  и  $R_1$  эквивалентной схемы и соответствует правой отсечке низкочастотного полукруга на действительной оси комплексной плоскости. По значениям общего сопротивления с учетом геометрических размеров образца были рассчитаны значения удельной электропроводности и построены Аррениусовские зависимости (рис. 6).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 6а представлена Аррениусовская зависимость проводимости альмандина, полученная в режиме охлаждения с Pt электродами. Специфика последних, а также условия эксперимента в режиме охлаждения приводят к тому, что термическая “история” образцов достаточно усложнена: при нанесении Pt электродов образец отжигается при 600°C, а перед самим измерением электропроводящих характеристик довольно быстро нагревается от комнатной температуры до начальной точки измерений в 900°C. Таким образом, измерение с Pt электродами отражает свойства основной фазы – альмандина в присутствии незначительного количества только стабильных примесных фаз кварца,

гематита и алюмосиликатов – муллита и сильманита. Из рис. 6а видно, что проводимость с ростом температуры увеличивается; зависимости удовлетворительно аппроксимируются линейными функциями, причем наблюдается излом в области температур 600–625°C. Наклон прямых позволяет оценить энергии активации процесса электропроводности  $E_a$ : для низкотемпературной (200–625°C) области  $E_a^{200-625} = 0.58$  эВ, а для высокотемпературной (625–900°C) –  $E_a^{625-900} = 0.81$  эВ. Ранее исследование проводимости альмандин-содержащих гранатов проводилось в более узком диапазоне температур (Romano et al., 2006; Dai et al., 2013), вследствие чего зафиксированный нами излом авторами цитированных работ не наблюдался. Причина установленного нами излома на зависимости проводимости альмандина может быть связана со сменой механизма проводимости, в частности, с изменением соотношения вкладов ионной и электронной компонент. Так, при температурах 200–625°C электронный вклад может быть значим за счет высокой концентрации ионов  $Fe^{2+}$ . Согласно по работе (Пархоменко, 1984) железо играет важную роль в проводимости гранатов и изменение соотношения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  может существенно влиять на конечное значение сопротивления образца. Кроме того, при понижении температуры для ионного проводника воз-





**Рис. 6.** Аррениусовские зависимости электропроводности образцов альмандина, снятые при различных условиях.

а – Pt электроды, режим охлаждения (красные линии – аппроксимации линейных участков для определения энергии активации проводимости); б – LSC05 электроды, режим нагрев-охлаждения, цикл 1 (черные и красные точки, соответственно; врезка – область температур 680–900°C с “шагом” 5–10°C); в – LSC05 электроды, режим нагрев-охлаждения, цикл 2 (черные и красные точки, соответственно); г – сравнение кривых охлаждения, снятых с Pt электродами (черные точки), с LSC05 электродами в 1 (красные точки) и 2 цикле (синие точки).

**Fig. 6.** Arrhenius plot of the electrical conductivity of almandine samples taken under different conditions.

а – with Pt electrodes in cooling mode (red lines are approximations of linear sections of dependencies in order to determine the activation energy of conductivity); б – with LSC05 electrodes in heating-cooling mode, first cycle (black and red points, respectively; inset denotes temperature range 680–900°C with a “step” of 5–10°C); в – with LSC05 electrodes in heating-cooling mode, second cycle (black and red points, respectively); comparison of cooling curves taken with Pt electrodes (black points), г – with LSC05 electrodes in first (red points) and second cycles (blue points).

можно смена механизма образования ионных дефектов с собственной на примесную, что также вызывает повышение энергии активации  $E_a$  с ростом температуры (Gellings et al., 2019; Yoshino, 2019).

На рис. 6б представлена Аррениусовская зависимость проводимости альмандина, снятая в режиме нагрев-охлаждение с LSC05 электродами. Как показано ранее методами ТГ-ДТА, при нагреве образца до температуры порядка 610°C в нем происходят необратимые процессы дегидратации и разложения нестабильных низкотемпературных фаз

(в том числе водосодержащих). В обычном режиме нагрева, при котором равновесие в каждой точке, как правило, достигается в течение 30–40 мин, на полученной Аррениусовской зависимости не наблюдалось очевидных тенденций к равновесию с увеличением температуры (см. рис. 6б, область III), а при увеличении времени выдержки при некоторой температуре значение электропроводности могло сильно меняться. Учитывая, что в данной области могут происходить кинетически затрудненные процессы и на установление равнове-



сия и стабилизацию фазового состава в данной точке может потребоваться довольно длительное время, эксперимент целесообразно проводить или в динамических условиях, без установления равновесия, что часто практиковалось ранее (Бахтерев, Кузнецов, 2012), или все-таки пытаться достигнуть равновесия, используя длительные выдержки. Нами предпринята попытка достижения равновесия при температуре 400°C при выдержке образца в течение 12 ч. В результате установлено, что происходит изменение значений проводимости примерно на полтора порядка (см. рис. 6б, граница между областями II и III). При дальнейшем нагреве существенных изменений проводимости в зависимости от времени выдержки не выявлено, т. е. при длительной выдержке уже при 400°C происходит разложение всех нестабильных низкотемпературных фаз и стабилизация фазового состава. Таким образом, до температуры порядка 750°C образец характеризуется прямолинейной зависимостью с  $E_a = 0.79$  эВ (см. рис. 6б, область II). При 750–900°C наблюдается область плато (см. рис. 6б, область I). При достижении 900°C нами была выполнена часовая выдержка с последующей съемкой в режиме охлаждения. При этом на Аррениусовской кривой не наблюдалось каких-либо значимых изменений. Температурные зависимости, полученные как на LSC05, так и на Pt электродах в режиме охлаждения, характеризуются наличием двух линейных участков и также претерпевает излом; энергии активации  $E_a^{200-450} = 0.77$  и  $E_a^{450-900} = 0.50$  эВ, полученные в экспериментах на LSC05 электродах, близки к таковым на Pt электродах. Близость значений энергии активации в экспериментах с разными электродами указывает на идентичную природу фиксируемых изменений. Различие температуры смены энергии активации от 450°C при использовании LSC05 электродов до 600°C для Pt может быть интерпретировано в рамках неоднородности изученных природных образцов (различиями их химического и фазового состава) и/или различиями соотношения ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  вследствие разной термической истории образцов.

Наибольший интерес представляет анализ поведение кривой Аррениуса при нагреве в области 750°C, когда на ней появляется плато. В нескольких циклах измерения плато наблюдалось нами в каждом цикле нагрева с кобальтитовыми и платиновыми электродами, в то время как при охлаждении оно отсутствовало. На рис. 6в для примера приведен второй цикл нагрева-охлаждения. Видно, что в отличие от первого цикла, зависимость при низких температурах монотонна и линейна, что ожидаемо для отожженного образца, не содержащего легкоудаляемые при низких температурах компоненты, но в области высоких температур поведение совершенно аналогично. Ранее на основании данных по диффузному рассеянию нами было предпо-

ложено, что при 750°C выделяющаяся в малых количествах фаза представляет из себя наноразмерный оксид железа. Таким образом, разложение альмандина вероятно начинается ранее заявленных в литературе температур, но зафиксировано оно может быть далеко не всеми методами. Если рассматривать проводящие характеристики самостоятельной фазы  $Fe_2O_3$ , то на температурных кривых ее электропроводности можно обнаружить плато в данном диапазоне температур (Gardner et al., 1963). Если бы двухфазная система (альмандин +  $Fe_2O_3$ ) была простой однородной смесью, то при учете малой доли  $Fe_2O_3$  зависимость была бы близка к кривым неразложившегося альмандина независимо от режима съемки – нагрева или охлаждения. Однако в выполненных нами экспериментах аномалии возникают только при нагреве, причем выше температур разложения водо- и гидроксодержащих фаз. Тонкое покрытие из полупроводника на основе оксида железа, образующееся на зернах альмандина, может образовывать относительно большой по протяженности (за счет малой толщины) электропроводящий кластер, что в итоге может приводить к существенным изменениям Аррениусовской кривой (в нашем случае – к появлению плато на температурной зависимости). В то же время неожиданное проявление характеристик фазы  $Fe_2O_3$  на фоне фазы альмандина может быть объяснено в рамках перколяционного подхода, согласно которому примесная фаза при образовании сплошного кластера может кардинально менять электропроводящие свойства композиционной системы, и доминировать на фоне фазы матрицы (Gavarrí 1999; Nan et al., 2010). При этом для наноразмерных включений перколяционный порог составляет доли процента, что вполне согласуется с концентрацией выделяющегося  $Fe_2O_3$ . При росте температуры выше 750°C должно наблюдаться увеличение зерен выделившейся фазы, ее рекристаллизация, локализация зерен оксидов железа (относительно крупные зерна будут успешно детектироваться традиционными методами), разрушение сплошного электропроводящего кластера железо-кислородной фазы и исчезновения перколяционного эффекта. Необходимо отметить, что образец альмандина имеет минимальные значения площади удельной поверхности, вследствие этого окисление внутренних областей будет лимитировано не только небольшой скоростью диффузии ионов кислорода, но и ограниченной адсорбцией газообразного кислорода, необходимого для реакции окисления. В итоге процесс образования новых зерен железо-кислородной фазы с ростом температуры выше 750°C может оказаться менее интенсивным, чем процессы рекристаллизации уже имеющихся зерен этой фазы. Такое соотношение скоростей процесса и может привести к разрушению упомянутого электропроводящего кластера. Вследствие этого электро-

проводность при измерении в режиме охлаждения при малом времени выдержки образца при высоких температурах будет определяться прежде всего фазой алмандина, а не примесных оксидов железа, так как железооксидный электропроводящий кластер будет или еще не сформирован, или уже разрушен. Таким образом, импедансные измерения в режиме охлаждения, проведенные без длительных выдержек на высоких температурах, будут адекватно описывать свойства фазы алмандина как в случае платиновых, так и сложнооксидных электродов, что подтверждает близость полученных кривых (см. рис. 6г).

Напротив, при длительной выдержке образца в верхней точке измерений при 900°C будет происходить уже заметное разложение алмандина. Нами был выполнен эксперимент, когда перед следующим измерением в режиме охлаждения образец был выдержан при 900°C в течении 12 ч; при этом установлено, что наблюдается сдвиг Аррениусовской кривой на 0.5–1.0 порядка вверх во всем рассматриваемом температурном диапазоне и снижение энергии активации (см. рис. 6г). Данная кривая отвечает электропроводящим характеристикам композита из менее проводящей фазы алмандина и более проводящей фазы гематита, и не может быть использована для характеристики фазы граната.

Для уточнения температуры фазового изменения алмандина был выполнен эксперимент с малым (5–10°C) шагом по температуре в области 680–900°C (см. рис. 6б, врезка). Видно, что выявленная нами аномалия проявляется повторно; причем при малом температурном шаге фиксируется увеличение сопротивления в области температур 730–735°C. На зависимости наблюдается некоторый “провал”, после которого с повышением температуры электропроводность опять начинает расти.

Как итог, описанные наблюдения позволяют сделать выводы о том, что импедансная спектроскопия может быть более чувствительной к относительно малым фазовым изменениям вещества по сравнению с ТГ-ДТА и рентгенофазовым анализом. Импедансный метод изучения фазовых превращений эффективен для определения температур начала фазовых изменений в случае, когда тепловой эффект реакции незначителен или количество продукта мало. Такой подход к изучению температурных воздействий на образец был реализован в ряде работ последних лет (Сорокин, 2009; Макарова и др., 2013; Ксенофонтов и др., 2018; Новикова и др., 2018), и представляет собой доступную, несложную в приборном обеспечении альтернативу иным высокотехнологичным методикам. В то же время показано, что методика измерений импеданса природных образцов не может быть унифицирована для разных классов объектов и требует “индивидуального подхода” и оптимизации условий измерения для различных семейств минералов.

## ВЫВОДЫ

Получены спектры импеданса для природного образца алмандина из Верхоловской гранатовой копи (Средний Урал, Россия) в области температур 200–900°C и частот 1–10<sup>6</sup> Гц с использованием электродов из платины и кобальтита лантана-стронция, проявляющего свойства смешанного ионно-электронного проводника. Типичные значения значения электропроводности  $\sigma$  при температурах 300 и 800°C составляют  $8.51 \times 10^{-5}$  и  $2.87 \times 10^{-2}$  См/м, соответственно. Температурные зависимости проводимости образцов изучены в нескольких циклах нагрев-охлаждение; фиксируется влияние термической лабораторной истории образца на его электропроводность. Показано, что воспроизводимые электропроводящие характеристики алмандина могут быть получены как с использованием платиновых, так и электродов из кобальтита лантана-стронция при условии коротких по времени выдержек образца в области высоких температур. Для алмандина впервые на Аррениусовских зависимостях, полученных в режиме охлаждения независимо от типа электродов, наблюдался излом в области 450–600°C, связанный с изменением типа проводимости и/или изменением равновесного баланса ионов Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Энергия активации проводимости  $E_a$  для низкотемпературной (200–625°C) области составляет 0.52–0.58 эВ, а для высокотемпературной (625–900°C) – 0.77–0.8 эВ. Установлено, что при измерениях в режиме нагревания на температурной зависимости электропроводности наблюдается плато, вероятно связанное с выделением наноразмерных оксидов железа. Наличие оксидов железа после отжига при 750°C подтверждено данными анализа спектров диффузного рассеяния (методики “производной спектроскопии”), полученных для алмандина в исходном состоянии и после отжига при указанной температуре. Подобная начальная стадия фазового разложения алмандина методами ТГ-ДТА и рентгенофазового анализа достоверно не фиксируется; ранее она была обнаружена исключительно методом мессбауэровской спектроскопии. Таким образом, импедансная спектроскопия при условии предварительной оптимизации условий измерения может быть рекомендована в качестве метода фиксации начала фазовых изменений в минеральных образцах и является доступной альтернативой высокотехнологичным методикам.

## Благодарности

Авторы признательны В.Г. Петрищевой за выполнение ТГ-ДТА экспериментов и их интерпретацию, Т.Я. Гуляевой и О.В. Галаховой за получение рентгеноструктурных данных и их интерпретацию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бахтерев В.В., Кузнецов А.Ж. (2012) Высоко-температурная электропроводность магнетитовых руд в связи с их генезисом и минеральным составом (на примере Гороблагодатского скарново-магнетитового месторождения). *Геология и геофизика*, **53**(2), 270-276.
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Ро-зинова Е.Л. (1974) Термический анализ минералов. Л.: Недра, 399 с.
- Ксенофонтов Д.А., Гребенев В.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Кабалов Ю.К., Чуканов Н.В., Пушаров-ский Д.Ю., Артамонова А.А. (2018) Поведение катаплита при нагревании и кристаллическая струк-тура продукта его высокотемпературной трансфор-мации – новой фазы  $\text{Na}_6\text{Zr}_3[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$  с девятичлен-ными кольцами кремнекислородных тетраэдров. *Зап. Рос. минералог. общ-ва*, **147**(3), 94-108. <https://doi.org/10.30695/zrmo/2018.1473.07>
- Макарова И.П., Гребенев В.В., Черная Т.С., Ве-рин И.А., Долбина В.В., Чернышов Д.Ю., Коваль-чук М.В. (2013) Исследование изменений структу-ры монокристаллов  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при повыше-нии температуры. *Кристаллография*, **58**(3), 380-387.
- Новикова Н.Е., Дудка А.П., Гроссман В.Г., Ба-заров Б.Г., Верин И.А., Гребенев В.В., Стефано-вич С.Ю., Базарова Ж.Г. (2018) Структура и фазовые переходы в монокристаллах  $\text{Ti}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$  в интервале температур 85–800 К. *III Байкальский материаловедческий форум*. Мат-лы Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Улан-Удэ: Бурятский науч. центр СО РАН, 87-88.
- Ощепкова А.В., Чубаров В.М., Бычинский В.А., Канева Е.В. (2020) Физико-химическое моделиро-вание качественного и количественного фазового состава железных руд. *Журнал Сибир. Федерал. ун-та. Химия*, **13**(1), 65-77.
- Пархоменко Э.И. (1965) Электрические свой-ства горных пород. М.: Наука, 164 с.
- Пархоменко Э.И. (1984) Электрические свой-ства минералов и горных пород при высоких дав-лениях и температурах. Дисс. ... докт. физ.-мат. на-ук. М.: Институт физики Земли им. О.Ю. Шмид-та, 420 с.
- Салихов Д.Н., Беликова Г.И., Сергеева Е.В. (2001) Термодинамика равновесий рудных минера-лов марганца. *Геол. сборник*, (2), 163-167.
- Сорокин Н.И. (2009) Ионная проводимость на-триевых силикатов со структурой типа ловозерита. *Электрохимия*, **45**(8), 1011-1013.
- Aparicio C., Filip J., Skogby H., Marusak Z., Mash- lan M., Zboril R. (2012) Thermal behavior of alman- dine at temperatures up to 1,200°C in hydrogen. *Phys. Chem. Minerals*, **39**, 311-318. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0488-x>
- Barkova K., Mashlan M., Zboril R., Martinec P., Kula P. (2001) Thermal decomposition of almandine garnet: Mössbauer study. *Czech. J. Phys.*, **51**(7), 749-754. <https://doi.org/10.1023/A:1017618420189>
- Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory (2<sup>nd</sup> Ed). Cambridge: Cambridge University Press, 551 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524899>
- Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Hui K., Shan S. (2013) Electrical conductivity of  $\text{Alm}_{82}\text{Py}_{15}\text{Grs}_3$  alman- dine-rich garnet determined by impedance spectrosc- opy at high temperatures and high pressures. *Tectono- physics*, **608**, 1086-1093. <https://doi.org/10.1016/j.tec- to.2013.07.004>
- Dai L., Hu H., Jiang J., Sun W., Li H., Wang M., Vallianatos F., Saltas V. (2020) An overview of the experimental studies on the electrical conductivity of major minerals in the upper mantle and transition zone. *Materials*, **13**(2), 408. <https://doi.org/10.3390/ma13020408>
- Fullea J. (2017) On joint modelling of electri- cal conductivity and other geophysical and petrologi- cal observables to infer the structure of the lithosphere and underlying upper mantle. *Surv. Geophys.*, **38**, 963-1004. <https://doi.org/10.1007/s10712-017-9432-4>
- Gardner R.F.G., Sweett F., Tanner D.W. (1963). The electrical properties of alpha ferric oxide-I. *J. Phys. Chem. Solids*, **24**(10), 1175-1181. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90234-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90234-8)
- Gavarrí J. (1999) Transport properties and per- colation in two-phase composites. *Solid State Ion.*, **117**(1-2), 75-85. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00250-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00250-1)
- Glover P.W.J. (2015) Geophysical properties of the near surface Earth: Electrical properties. *Treat. Geophys. (2<sup>nd</sup> Ed)*, **11**. Amsterdam: Elsevier, 89-137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53802-4.00189-5>
- Gellings P.J. (2019) Handbook of solid state elec- trochemistry (1<sup>st</sup> Ed). Boca Raton: CRC Press, 644 p.
- Huebner J.S., Dillenburg R.G. (1995) Impedance spectra of hot, dry, silicate minerals and rock: Qualita- tive interpretation of spectra. *Amer. Miner.*, **80**(1), 46-64. <https://doi.org/10.1016/10.2138/am-1995-1-206>
- Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. (1990) Elec- troceramics: Characterization by impedance spec- troscopy. *Adv. Mater.*, **2**(3), 132-138. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>
- Izawa M.R.M., Cloutis E.A., Rhind T., Mertz- man S.A., Poitras J., Applin D.M. Mann P. (2018) Spectral reflectance (0.35–2.5  $\mu\text{m}$ ) properties of gar- nets: Implications for remote sensing detection and characterization. *Icarus*, **300**, 392-410. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.09.005>
- Karato S., DuoJun W. (2013) Electrical conducti- vity of minerals and rocks. *Phys. Chem. Deep Earth*. U. S.: John Wiley & Sons, 145-182.
- Keppler H., McCammon C.A. (1996) Crystal field and charge transfer spectrum of  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  ma-

gorite. *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 94-98. <https://doi.org/10.1007/BF00202304>

Kubelka P., Munk F. (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593-601.

Lassoued A., Dkhil B., Gadri A., Ammar S. (2017) Control of the shape and size of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Res. Phys.*, **7**, 3007-3015. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.066>

Lastovickova M. (1982) Temperature-time dependence of the electrical conductivity of garnets. *Studia Geoph. et Geod.*, **26**, 405-412. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-99662-6.50072-1>

Manning P.G. (1967) The optical absorption spectra of some andradites and the identification of the  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1 E(G)$  transition in octahedrally bonded Fe<sup>3+</sup>. *Can. J. Earth Sci.*, **4**(6), 1039-1047. <https://doi.org/10.1139/e67-070>

Mizuno S., Yao H. (2021) On the electronic transitions of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV-vis absorption and MCD spectra. *J. Magn. Magn. Mater.*, **517**, 167389. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167389>

Morales A.E., Mora E.S., Pal U. (2007) Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Rev. Mex. Fis.*, **53**(5), 18-22.

Naif S., Selway K., Murphy B.S., Egbert G., Pommer A. (2021) Electrical conductivity of the lithosphere-asthenosphere system. *Phys. Earth Planet. Int.*, **313**, 106661. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2021.106661>

Nan C.-W., Shen Y., Ma J. (2010) Physical Properties of Composites Near Percolation. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40**(1), 131-151. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104529>

Roberts J.J., Tyburczy J.A. (1993) Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: Evidence for grain boundary transport. *Phys. Chem. Minerals*, **20**, 19-26. <https://doi.org/10.1007/BF00202246>

Romano C., Poe B.T., Kreidie N., McCammon C.A. (2006) Electrical conductivities of pyrope-almandine garnets up to 19 GPa and 1700°C. *Amer. Miner.*, **91**(8-9), 1371-1377. <https://doi.org/10.2138/am.2006.1983>

Sun W., Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Liu C. (2019) Experimental study on the electrical properties of carbonaceous slate: A special natural rock with unusually high conductivity at high temperatures and pressures. *High Temperatures-High Pressures*, **48**, 439-454. <https://doi.org/10.32908/hthp.v48.749>

Taran M.N., Dyar M.D., Matsyuk S.S. (2007) Optical absorption study of natural garnets of almandine-skiagite composition showing intervalence Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>3+</sup> + Fe<sup>2+</sup> charge-transfer transition. *Amer. Miner.*, **92**(5-6), 753-760. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2163>

Torrent J., Vidal B. (2002) Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. *Encyclopedia of surface*

*and colloid science*, **1**. NY-Basel: Marcel Dekker Inc., 1438-1446.

Townsend T.K., Sabio E.M., Browning N.D., Osterloh F.E. (2011) Photocatalytic water oxidation with suspended  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles-effects of nanoscaling. *Energy Environ. Sci.*, **4**(10), 4270-4275. <https://doi.org/10.1039/C1EE02110A>

Wheatstone C. (1843) XIII The Bakerian lecture. An account of several new instruments and processes for determining the constants of a voltaic circuit. *Phil. Trans. R. Soc.*, **133**, 303-327. <https://doi.org/10.1098/rstl.1843.0014>

Yoshino T. (2019) Electrical properties of rocks. *Encyclopedia of Solid Earth Geophysics*. Cham: Springer, 1-7. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-10475-7\\_45-1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-10475-7_45-1)

Zhang L. (2017) A review of recent developments in the study of regional lithospheric electrical structure of the Asian continent. *Surv. Geophys.*, **38**, 1043-1096. <https://doi.org/10.1007/s10712-017-9424-4>

## REFERENCES

Aparicio C., Filip J., Skogby H., Marusak Z., Mashlan M., Zboril R. (2012) Thermal behavior of almandine at temperatures up to 1,200°C in hydrogen. *Phys. Chem. Minerals*, **39**, 311-318. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0488-x>

Bakhterev V.V., Kuznetsov A. (2012) Zh. high-temperature conductivity of magnetite ores in relation to their genesis and mineral composition (by the example of the Goroblagodatskoe skarn-magnetite deposit). *Geol. Geofiz.*, **53**(2), 270-276. (In Russ.)

Barkova K., Mashlan M., Zboril R., Martinec P., Kula P. (2001) Thermal decomposition of almandine garnet: Mössbauer study. *Czech. J. Phys.*, **51**(7), 749-754. <https://doi.org/10.1023/A:1017618420189>

Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory (2<sup>nd</sup> Ed). Cambridge: Cambridge University Press, 551 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524899>

Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Hui K., Shan S. (2013) Electrical conductivity of Alm<sub>82</sub>Py<sub>15</sub>Gr<sub>3</sub> almandine-rich garnet determined by impedance spectroscopy at high temperatures and high pressures. *Tectonophysics*, **608**, 1086-1093. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.07.004>

Dai L., Hu H., Jiang J., Sun W., Li H., Wang M., Vallianatos F., Saltas V. (2020) An overview of the experimental studies on the electrical conductivity of major minerals in the upper mantle and transition zone. *Materials*, **13**(2), 408. <https://doi.org/10.3390/ma13020408>

Fullea J. (2017) On joint modelling of electrical conductivity and other geophysical and petrological observables to infer the structure of the lithosphere and underlying upper mantle. *Surv. Geophys.*, **38**, 963-1004. <https://doi.org/10.1007/s10712-017-9432-4>

Gardner R.F.G., Sweett F., Tanner D.W. (1963).

- The electrical properties of alpha ferric oxide—I. *J. Phys. Chem. Solids*, **24**(10), 1175-1181. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90234-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90234-8)
- Gavarrí J. (1999) Transport properties and percolation in two-phase composites. *Solid State Ion.*, **117**(1-2), 75-85. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00250-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00250-1)
- Gellings P.J. (2019) Handbook of solid state electrochemistry (1<sup>st</sup> Ed). Boca Raton: CRC Press, 644 p.
- Glover P.W.J. (2015) Geophysical properties of the near surface Earth: Electrical properties. *Treat. Geophys.* (2<sup>nd</sup> Ed), **11**. Amsterdam: Elsevier, 89-137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53802-4.00189-5>
- Huebner J.S., Dillenburg R.G. (1995) Impedance spectra of hot, dry, silicate minerals and rock: Qualitative interpretation of spectra. *Amer. Miner.*, **80**(1), 46-64. <https://doi.org/10.1016/10.2138/am-1995-1-206>
- Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. (1990) Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.*, **2**(3), 132-138. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>
- Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. (1974) Thermal analysis of minerals. Leningrad, Nedra, 399 p. (In Russ.)
- Izawa M.R.M., Cloutis E.A., Rhind T., Mertzman S.A., Poitras J., Applin D.M. Mann P. (2018) Spectral reflectance (0.35–2.5  $\mu$ m) properties of garnets: Implications for remote sensing detection and characterization. *Icarus*, **300**, 392-410. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.09.005>
- Karato S., Duojun W. (2013) Electrical conductivity of minerals and rocks. *Phys. Chem. Deep Earth*. U. S.: John Wiley & Sons, 145-182.
- Keppler H., McCammon C.A. (1996) Crystal field and charge transfer spectrum of (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> majorite. *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 94-98. <https://doi.org/10.1007/BF00202304>
- Ksenofontov D.A., Grebnev V.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Kabalov Yu.K., Chukanov N.V., Pushcharovsky D.Yu., Artamonova A.A. (2018) Catapleiite behavior under heating and crystal structure of the product of its high-temperature transformation – the new phase Na<sub>6</sub>Zr<sub>3</sub>[Si<sub>9</sub>O<sub>27</sub>] with nine-membered rings of Si-O-tetrahedra. *Proc. Rus. Mineralog. Soc.*, **147**(3), 94-108. (In Russ.) <https://doi.org/10.30695/zrmo/2018.1473.07>
- Kubelka P., Munk F. (1931) Ein Beitrag zur Optik derFarbanstriche. *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593-601.
- Lassoued A., Dkhil B., Gadri A., Ammar S. (2017) Control of the shape and size of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Res. Phys.*, **7**, 3007-3015. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.066>
- Lastovickova M. (1982) Temperature-time dependence of the electrical conductivity of garnets. *Studia Geoph. et Geod.*, **26**, 405-412. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-99662-6.50072-1>
- Makarova I.P., Grebnev V.V., Chernaya T.S., Verin I.A., Dolbinina V.V., Chernyshov D.Y., Koval'chuk M.V. (2013) Temperature-induced changes in the single-crystal structure of K<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O. *Crystallogr. Rep.*, **58**(3), 393-400 (translated from *Cristallografiya*, **58**(3), 380-387).
- Manning P.G. (1967) The optical absorption spectra of some andradites and the identification of the <sup>6</sup>A<sub>1</sub>→<sup>4</sup>A<sub>1</sub><sup>4</sup>E(G) transition in octahedrally bonded Fe<sup>3+</sup>. *Can. J. Earth Sci.*, **4**(6), 1039-1047. <https://doi.org/10.1139/e67-070>
- Mizuno S., Yao H. (2021) On the electronic transitions of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV–vis absorption and MCD spectra. *J. Magn. Magn. Mater.*, **517**, 167389. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167389>
- Morales A.E., Mora E.S., Pal U. (2007) Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Rev. Mex. Fis.*, **53**(5), 18-22.
- Naif S., Selway K., Murphy B.S., Egbert G., Pommi-er A. (2021) Electrical conductivity of the lithosphere-aesthenosphere system. *Phys. Earth Planet. Int.*, **313**, 106661. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2021.106661>
- Nan C.-W., Shen Y., Ma J. (2010) Physical Properties of Composites Near Percolation. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40**(1), 131-151. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104529>
- Novikova N.E., Dudka A.P., Grossman V.G., Bazarov B.G., Verin I.A., Grebnev V.V., Stefanovich S.Yu., Bazarova Zh.G. (2018) Structure and phase transitions in Tl<sub>4.86</sub>Fe<sub>0.83</sub>Hf<sub>1.17</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> single crystals in the temperature range 85–800 K. *III Baikal Materials Science Forum*. Materials of the All-Russian scientific conference with international participation. Ulan-Ude, Buryat Scientific Center, SB RAS, 87-88. (In Russ.)
- Oshchepkova A.V., Chubarov V.M., Bychinsky V.A., Kaneva E.V. (2020) Physicochemical simulation of the qualitative and quantitative phase composition of iron ores. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, **13**(1), 65-77. (In Russ.) <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0169>
- Parkhomenko E.I. (1965) Electrical properties of rocks. Moscow, Nauka, 164 p. (In Russ)
- Parkhomenko E.I. (1984) Electrical properties of minerals and rocks at high pressures and temperatures. Diss. ... Doctor of Physical and Mathematical Sciences. Moscow, Institute of Physics of the Earth named after O.Yu. Schmidt, 420 p. (In Russ.)
- Roberts J.J., Tyburczy J.A. (1993) Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: Evidence for grain boundary transport. *Phys. Chem. Minerals*, **20**, 19-26. <https://doi.org/10.1007/BF00202246>
- Romano C., Poe B.T., Kreidie N., McCammon C.A. (2006) Electrical conductivities of pyrope-almandine garnets up to 19 GPa and 1700°C. *Amer. Miner.*, **91**(8-9), 1371-1377. <https://doi.org/10.2138/am.2006.1983>
- Salikhov D.N., Belikova G.I., Sergeeva E.V. (2001)

Thermodynamics of equilibrium of manganese ore minerals. *Geological Collection*, (2), 163-167. (In Russ.)

Sorokin N.I. (2009) Ionic conductivity of sodium silicates with lovozerite-type structure. *Rus. J. Electrochem.*, **45**(8), 946-948 (translated from *Elektrokhimiya*, **45**(8), 1011-1013).

Sun W., Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Liu C. (2019) Experimental study on the electrical properties of carbonaceous slate: A special natural rock with unusually high conductivity at high temperatures and pressures. *High Temperatures-High Pressures*, **48**, 439-454. <https://doi.org/10.32908/hthp.v48.749>

Taran M.N., Dyar M.D., Matsyuk S.S. (2007) Optical absorption study of natural garnets of almandine-skiagite composition showing intervalence  $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$  charge-transfer transition. *Amer. Miner.*, **92**(5-6), 753-760. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2163>

Torrent J., Vidal B. (2002) Diffuse Reflectance

Spectroscopy of Iron Oxides. *Encyclopedia of surface and colloid science*, **1**. NY-Basel: Marcel Dekker Inc., 1438-1446.

Townsend T.K., Sabio E.M., Browning N.D., Osterloh F.E. (2011) Photocatalytic water oxidation with suspended  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles-effects of nanoscaling. *Energy Environ. Sci.*, **4**(10), 4270-4275. <https://doi.org/10.1039/C1EE02110A>

Wheatstone C. (1843) XIII The Bakerian lecture. An account of several new instruments and processes for determining the constants of a voltaic circuit. *Phil. Trans. R. Soc.*, **133**, 303-327. <https://doi.org/10.1098/rstl.1843.0014>

Yoshino T. (2019) Electrical properties of rocks. *Encyclopedia of Solid Earth Geophysics*. Cham: Springer, 1-7. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-10475-7\\_45-1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-10475-7_45-1)

Zhang L. (2017) A review of recent developments in the study of regional lithospheric electrical structure of the Asian continent. *Surv. Geophys.*, **38**, 1043-1096. <https://doi.org/10.1007/s10712-017-9424-4>