

X-ray powder diffraction profile refinement of synthetic hercynite

RODERICK J. HILL

*CSIRO Division of Mineral Chemistry
P.O. Box 124, Port Melbourne
Victoria 3207 Australia*

Abstract

A full profile X-ray powder diffraction structure refinement has been completed on a sample of synthetic hercynite, FeAl_2O_4 , using graphite monochromatized $\text{CuK}\alpha$ step-scan data ($2\theta_{\max} = 140^\circ$) and a flexible profile shape of the pseudo-Voigt type. The most satisfactory convergence was achieved at $R_{wp} = 0.0781$ and $R_B = 0.0125$ using fully ionized atomic scattering factors and a peak shape parameter of the form $\epsilon = 0.233(17) + 0.0055(3)2\theta$: the individual peak shapes vary from 33.7% Lorentzian to 99.8% Lorentzian character as 2θ increases. The derived structural parameters at 20°C are: $a = 8.15579(6)\text{\AA}$, i (inversion) = 0.163(5), $x(0) = 0.2633(2)$, $B = 0.56(3)$, 0.44(3) and $1.07(5)\text{\AA}^2$ for the tetrahedral (Fe), octahedral (Al) and oxygen atoms, respectively. Calculated values for a and x based on the ionic model and $i = 0.163$ are in good agreement with the refined values.

Introduction

The crystal chemistry of the spinel hercynite, FeAl_2O_4 , is of considerable interest to mineralogists and materials scientists because of its importance in metamorphic petrology (Osborne et al., 1981; Rumble, 1976; Turnock and Eugster, 1962; Palache et al., 1944, p.687), ceramics (Mason and Bowen, 1981; Meyers et al., 1980; Baldwin, 1955) and device applications (Zhukovskaya et al., 1980; Dehe et al., 1975; Hoffmann and Fischer, 1952). However, the detailed crystal structure of this phase (in particular its cation distribution) remains uncertain, primarily because pure hercynite is rarely, if ever, encountered in nature (Turnock and Eugster, 1962; Palache et al., 1944, p. 692) and because synthetic hercynites in the $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ system often contain significant levels of non-stoichiometry arising from valence state variations, interstitial atoms and oxygen atom vacancies (Mason and Bowen, 1981; Halloran and Bowen, 1980). Indeed, many of the natural "hercynites" documented in the literature are more properly classified as members of the $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{FeAl}_2\text{O}_4$ (pleonaste) or $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeAl}_2\text{O}_4$ solid solution series.

A compound AB_2X_4 with the spinel structure crystallizes in space group $Fd\bar{3}m$ with the A cation in site $8a$ at $(1/8 \ 1/8 \ 1/8)$, the B cation in site $16d$ at $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, and the anion in site $32e$ at (xxx) , when the origin is at $16d$ (Bragg, 1915; Hafner, 1960; Blass, 1964; Hill et al., 1979). The structure then requires only three parameters (excluding thermal vibration coefficients) to describe its atomic arrangement completely: the unit cell size, a , the anion positional coordinate, x , and the cation ordering, or

inversion parameter, i . For $i = 0$ and 1, respectively, the spinel has the so-called normal, $\text{A}[\text{B}_2]\text{X}_4$, and inverse, $\text{B}[\text{AB}]\text{X}_4$, cation distributions, where the ions indicated in parenthesis are in octahedral coordination by X, and the remaining ions (including X) are in tetrahedral coordination. Intermediate cation distributions may be represented as $(\text{A}_{1-i} \ \text{B}_i)[\text{A}_i \ \text{B}_{2-i}]\text{X}_4$.

For those phases which have been described as FeAl_2O_4 in the literature the unit cell dimensions have been determined to lie in the range $8.08-8.16\text{\AA}$ (Segnit, 1984). This rather large range of values suggests that not all of the samples are stoichiometric and/or they contain some Fe^{3+} or other cation. The oxygen coordinate has been determined twice, yielding values of "about" 0.265 (Barth and Posnjak, 1932) and 0.2635(1) (Roth, 1964). Estimates of the distribution of Fe^{2+} over the octahedral and tetrahedral sites obtained from diffraction and Mössbauer measurements vary between $i = 0.0$ and 0.25 (Osborne et al., 1981; Dickson and Smith, 1976; Yagnik and Mathur, 1968; Barth and Posnjak, 1932; Roth, 1964).

The present study of synthetic hercynite was initiated (1) in order to accurately characterize the crystal structure of this important phase, and (2) as part of a broader investigation into the application of full-profile Rietveld-type powder diffraction structure refinement methods and detailed peak-shape modelling in the case of two-wavelength X-ray data.

Experimental

The sample of FeAl_2O_4 used in the present study was synthesized in an evacuated silica tube at 1050°C for 4 days using a stoichiometric mixture of Fe, Fe_2O_3 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ followed by

Deposited material from:

X-ray powder diffraction profile refinement
of synthetic hercynite

by R. J. Hill

The first line contains 2 θ min. step size, 2 θ max.
Subsequent lines contain the diffracted intensity
in counts for each step in the pattern.

17.000	9.940	140.000					
1146.	1108.	1085.	1080.	1109.	1093.	1122.	1096.
1054.	1088.	1155.	1142.	1092.	1144.	1142.	1091.
1118.	1130.	1137.	1096.	1115.	1112.	1132.	1129.
1185.	1149.	1138.	1141.	1128.	1141.	1158.	1188.
1086.	1072.	1092.	1105.	1118.	1146.	1184.	1222.
1209.	1376.	1496.	1642.	1641.	1473.	1270.	1113.
996.	1028.	967.	1013.	963.	935.	977.	918.
948.	945.	956.	970.	896.	913.	887.	837.
866.	875.	882.	869.	854.	813.	821.	854.
896.	867.	858.	800.	870.	833.	842.	809.
858.	793.	824.	867.	829.	824.	797.	842.
851.	818.	770.	841.	817.	810.	816.	820.
774.	782.	779.	819.	778.	748.	825.	795.
789.	765.	805.	815.	783.	788.	846.	742.
762.	776.	775.	752.	725.	742.	760.	807.
728.	688.	738.	742.	722.	756.	716.	762.
702.	676.	738.	757.	770.	732.	721.	697.
731.	703.	692.	686.	662.	716.	710.	676.
711.	669.	711.	721.	686.	716.	691.	737.
701.	655.	698.	641.	662.	663.	640.	619.
617.	653.	685.	669.	632.	624.	709.	629.
638.	617.	630.	654.	665.	588.	640.	602.
623.	631.	627.	589.	593.	611.	601.	561.
627.	601.	597.	532.	605.	587.	550.	668.
606.	603.	600.	551.	607.	576.	609.	586.
565.	553.	530.	598.	540.	564.	552.	584.
597.	612.	608.	680.	701.	720.	637.	641.
584.	551.	564.	592.	518.	559.	555.	519.
580.	561.	513.	540.	582.	508.	531.	555.
530.	560.	561.	536.	575.	531.	564.	515.
584.	536.	529.	516.	534.	514.	540.	524.
496.	588.	563.	586.	545.	559.	541.	558.
541.	547.	534.	517.	538.	535.	558.	534.
540.	522.	542.	532.	502.	517.	585.	537.
553.	544.	492.	528.	492.	511.	555.	498.
522.	545.	516.	567.	520.	489.	569.	484.
496.	490.	483.	549.	559.	511.	508.	517.
488.	507.	504.	482.	500.	535.	541.	534.
517.	527.	499.	485.	468.	471.	489.	494.
508.	514.	479.	530.	558.	513.	556.	494.
481.	491.	526.	542.	528.	533.	529.	538.
548.	552.	528.	543.	571.	680.	627.	663.
725.	669.	826.	1009.	1213.	1502.	2259.	3465.
5153.	8474.	14035.	21339.	25373.	24027.	17099.	10306.
5153.	2215.	1285.	1023.	759.	669.	698.	639.
598.	562.	531.	562.	526.	553.	510.	458.
481.	504.	461.	487.	472.	475.	442.	472.
441.	474.	452.	436.	457.	433.	435.	441.
422.	398.	409.	428.	410.	412.	379.	407.
425.	478.	431.	508.	482.	452.	405.	354.
380.	355.	355.	379.	384.	368.	410.	401.
389.	373.	359.	383.	394.	385.	383.	368.
399.	392.	363.	397.	388.	363.	392.	391.
365.	384.	385.	405.	427.	383.	383.	360.
382.	403.	364.	384.	380.	406.	411.	399.
409.	422.	381.	383.	384.	386.	410.	395.
440.	426.	501.	582.	588.	640.	554.	496.
475.	489.	417.	456.	460.	468.	470.	491.
513.	527.	436.	547.	555.	588.	567.	597.

600.	723.	728.	765.	995.	1142.	1577.	2156.
3246.	4980.	8025.	13768.	24628.	37243.	43626.	40468.
29785.	19534.	11250.	4914.	2620.	1806.	1285.	910.
886.	744.	712.	614.	612.	544.	565.	496.
482.	467.	513.	397.	438.	413.	402.	427.
407.	379.	428.	406.	382.	421.	476.	445.
407.	382.	402.	360.	336.	402.	408.	475.
520.	543.	477.	457.	427.	395.	377.	332.
338.	335.	300.	361.	305.	326.	311.	283.
319.	327.	282.	308.	317.	332.	341.	297.
299.	303.	281.	307.	313.	308.	345.	339.
339.	326.	296.	335.	282.	306.	289.	301.
323.	286.	323.	288.	286.	288.	292.	320.
306.	299.	267.	287.	311.	314.	265.	304.
321.	282.	303.	284.	305.	300.	278.	282.
314.	277.	304.	278.	299.	293.	281.	314.
289.	301.	279.	295.	295.	295.	289.	305.
321.	276.	273.	330.	295.	289.	254.	273.
294.	302.	295.	293.	304.	283.	319.	294.
316.	279.	269.	290.	314.	298.	309.	284.
291.	335.	302.	291.	296.	275.	288.	312.
296.	306.	273.	308.	283.	310.	282.	278.
331.	305.	310.	341.	318.	351.	348.	397.
469.	516.	453.	448.	418.	388.	333.	295.
332.	305.	323.	332.	335.	365.	361.	339.
373.	383.	390.	493.	567.	766.	997.	1385.
2269.	3892.	5950.	6760.	6132.	4986.	3937.	2948.
1706.	973.	642.	513.	438.	420.	367.	331.
334.	294.	296.	298.	303.	308.	302.	304.
305.	258.	260.	289.	277.	279.	281.	284.
281.	284.	275.	262.	282.	255.	253.	233.
291.	246.	257.	275.	265.	269.	268.	246.
277.	249.	273.	254.	254.	240.	246.	261.
255.	240.	258.	265.	250.	214.	252.	238.
237.	252.	263.	286.	253.	240.	258.	256.
254.	239.	247.	237.	252.	234.	237.	236.
253.	243.	233.	265.	271.	264.	266.	249.
257.	244.	248.	233.	239.	254.	237.	227.
223.	230.	283.	269.	274.	264.	292.	303.
393.	463.	641.	1015.	1466.	1525.	1379.	1145.
950.	842.	533.	360.	333.	286.	259.	232.
231.	259.	236.	216.	225.	233.	252.	224.
252.	253.	237.	229.	231.	234.	207.	227.
211.	214.	204.	240.	240.	252.	235.	201.
237.	238.	220.	219.	209.	199.	238.	202.
220.	205.	205.	213.	216.	225.	196.	228.
221.	207.	221.	237.	228.	187.	181.	219.
222.	195.	225.	209.	218.	196.	214.	222.
207.	195.	220.	203.	193.	190.	193.	211.
202.	189.	178.	209.	220.	220.	189.	238.
262.	193.	196.	196.	198.	180.	214.	213.
210.	204.	199.	223.	232.	271.	272.	310.
331.	303.	268.	292.	239.	212.	224.	197.
173.	210.	190.	221.	220.	200.	187.	193.
201.	211.	195.	218.	197.	199.	221.	201.
216.	201.	225.	206.	228.	219.	188.	214.
232.	233.	211.	219.	218.	208.	220.	231.
251.	213.	194.	225.	283.	256.	249.	251.
251.	253.	257.	216.	262.	335.	346.	365.
489.	518.	715.	1033.	1537.	2846.	4939.	6139.
6000.	4659.	3886.	3637.	2937.	1667.	852.	568.
433.	362.	316.	289.	252.	284.	246.	251.

245.	246.	250.	248.	225.	238.	248.	243.
207.	213.	251.	219.	224.	243.	233.	220.
224.	229.	210.	210.	238.	217.	209.	224.
224.	219.	237.	219.	211.	230.	253.	231.
215.	231.	217.	237.	252.	269.	256.	273.
312.	369.	399.	421.	408.	369.	365.	330.
356.	313.	283.	256.	257.	281.	254.	274.
283.	318.	308.	324.	322.	326.	378.	436.
470.	539.	657.	823.	1023.	1261.	1848.	2985.
5199.	9430.	13679.	14318.	11868.	9046.	8486.	7983.
5898.	3423.	1808.	1172.	797.	615.	540.	458.
371.	411.	335.	340.	319.	290.	299.	264.
275.	276.	286.	267.	242.	234.	242.	231.
243.	219.	201.	212.	252.	227.	224.	220.
244.	210.	238.	208.	212.	207.	214.	221.
208.	217.	188.	223.	206.	199.	186.	198.
201.	247.	203.	216.	203.	222.	236.	226.
222.	201.	247.	203.	219.	194.	231.	247.
238.	240.	228.	203.	218.	209.	212.	216.
197.	202.	194.	199.	221.	226.	209.	193.
182.	228.	203.	204.	220.	184.	203.	206.
213.	224.	233.	245.	222.	196.	205.	223.
262.	261.	236.	264.	258.	245.	230.	213.
254.	261.	243.	238.	239.	239.	242.	218.
210.	246.	249.	262.	223.	233.	263.	259.
304.	296.	285.	301.	292.	323.	354.	385.
476.	487.	575.	705.	859.	988.	1314.	1974.
3006.	5310.	10127.	15590.	17049.	14430.	9879.	8887.
9441.	8548.	5753.	3074.	1646.	1064.	810.	682.
528.	446.	453.	366.	336.	356.	306.	328.
293.	241.	254.	240.	240.	261.	226.	218.
268.	225.	211.	205.	194.	235.	214.	206.
208.	218.	185.	208.	208.	200.	206.	208.
180.	221.	242.	234.	248.	237.	237.	190.
200.	220.	179.	211.	182.	183.	199.	217.
198.	176.	203.	165.	162.	174.	186.	145.
164.	190.	188.	186.	156.	164.	159.	186.
186.	198.	169.	181.	179.	196.	207.	251.
279.	266.	244.	226.	215.	239.	253.	248.
235.	210.	225.	206.	198.	196.	206.	181.
176.	148.	166.	178.	168.	189.	220.	195.
189.	197.	216.	209.	186.	181.	161.	179.
177.	167.	168.	179.	139.	141.	156.	152.
165.	169.	153.	131.	180.	153.	148.	138.
183.	176.	145.	188.	156.	138.	141.	179.
146.	140.	131.	156.	130.	149.	137.	152.
147.	126.	148.	161.	149.	148.	145.	145.
165.	147.	136.	151.	170.	159.	168.	163.
146.	141.	182.	175.	137.	157.	157.	175.
143.	164.	143.	168.	164.	158.	191.	135.
152.	136.	167.	139.	149.	157.	174.	156.
148.	162.	155.	167.	163.	149.	168.	163.
157.	152.	153.	143.	156.	163.	186.	160.
165.	170.	176.	183.	181.	213.	222.	224.
255.	325.	348.	419.	645.	1007.	1681.	1859.
1752.	1233.	999.	1000.	1096.	1023.	760.	526.
385.	257.	209.	226.	200.	194.	185.	171.
172.	146.	158.	201.	175.	190.	161.	185.
145.	155.	137.	170.	164.	119.	140.	172.
170.	166.	131.	160.	162.	158.	162.	154.
168.	143.	163.	149.	183.	153.	158.	152.
151.	146.	147.	156.	168.	168.	176.	164.

151.	142.	161.	156.	157.	184.	138.	155.
173.	179.	219.	212.	253.	238.	266.	318.
328.	423.	557.	850.	1351.	2379.	3193.	3237.
2315.	1570.	1406.	1608.	1721.	1671.	1105.	640.
434.	348.	273.	242.	280.	241.	199.	211.
205.	185.	200.	198.	210.	235.	308.	405.
480.	516.	450.	341.	293.	331.	364.	277.
303.	243.	162.	181.	176.	157.	173.	154.
158.	136.	153.	142.	148.	166.	116.	139.
131.	121.	142.	137.	131.	153.	120.	151.
124.	133.	151.	144.	148.	135.	137.	140.
119.	121.	128.	130.	148.	141.	132.	139.
139.	136.	140.	149.	126.	120.	128.	141.
132.	136.	125.	154.	150.	147.	131.	131.
132.	145.	150.	147.	112.	153.	147.	140.
123.	144.	136.	130.	133.	123.	135.	158.
137.	138.	137.	142.	157.	164.	182.	158.
134.	143.	137.	154.	126.	157.	151.	137.
168.	162.	149.	192.	193.	251.	333.	483.
697.	711.	509.	402.	332.	334.	405.	467.
379.	295.	212.	176.	191.	176.	145.	156.
153.	162.	135.	157.	105.	140.	137.	137.
137.	145.	107.	109.	124.	121.	128.	117.
138.	143.	136.	124.	128.	120.	131.	140.
141.	133.	125.	137.	143.	130.	140.	132.
120.	151.	143.	139.	137.	118.	129.	121.
128.	146.	133.	131.	126.	130.	139.	146.
133.	128.	147.	142.	142.	152.	139.	137.
161.	146.	185.	233.	310.	335.	383.	283.
250.	217.	213.	264.	251.	239.	195.	181.
157.	155.	158.	142.	138.	142.	128.	141.
138.	140.	141.	111.	135.	153.	113.	128.
142.	159.	143.	135.	124.	149.	148.	126.
145.	135.	142.	141.	143.	143.	109.	127.
147.	124.	164.	151.	139.	138.	136.	131.
106.	145.	130.	131.	133.	135.	126.	128.
148.	112.	135.	152.	133.	151.	129.	126.
130.	161.	137.	141.	136.	129.	150.	136.
134.	134.	152.	150.	141.	136.	144.	148.
123.	149.	137.	148.	143.	144.	147.	153.
142.	152.	137.	160.	146.	124.	165.	149.
145.	151.	126.	156.	161.	161.	170.	167.
164.	158.	143.	177.	150.	171.	164.	181.
189.	176.	221.	249.	218.	217.	265.	299.
373.	497.	620.	993.	1575.	2214.	2345.	2065.
1361.	958.	844.	936.	1197.	1287.	1122.	797.
563.	394.	309.	246.	223.	223.	218.	197.
184.	169.	170.	144.	160.	167.	177.	164.
167.	173.	173.	161.	170.	148.	188.	172.
158.	144.	166.	146.	169.	151.	166.	141.
142.	171.	152.	159.	172.	171.	162.	152.
156.	185.	157.	164.	178.	165.	166.	183.
192.	186.	205.	233.	226.	241.	243.	280.
294.	308.	362.	386.	531.	676.	908.	1293.
2232.	3191.	4245.	4085.	3124.	2023.	1522.	1382.
1722.	2187.	2291.	2035.	1383.	878.	575.	412.
350.	287.	291.	236.	218.	220.	217.	189.
174.	208.	191.	166.	190.	175.	180.	155.
174.	150.	164.	174.	144.	165.	157.	139.
171.	154.	149.	155.	145.	152.	139.	157.
142.	171.	168.	143.	166.	144.	162.	165.
168.	170.	184.	184.	164.	159.	173.	153.

151.	165.	145.	141.	187.	120.	141.	141.
161.	132.	159.	171.	144.	136.	144.	134.
157.	125.	147.	147.	154.	139.	135.	134.
153.	159.	150.	142.	160.	145.	157.	147.
135.	118.	152.	161.	162.	154.	158.	143.
131.	150.	150.	132.	155.	133.	160.	163.
152.	171.	171.	185.	198.	184.	222.	209.
226.	225.	257.	250.	334.	370.	481.	617.
841.	1229.	1520.	1607.	1341.	1001.	771.	653.
653.	755.	908.	913.	853.	605.	447.	348.
347.	272.	228.	189.	207.	176.	189.	162.
186.	150.	181.	165.	152.	149.	184.	141.
155.	158.	145.	154.	159.	141.	137.	123.
157.	151.	140.	133.	155.	147.	139.	144.
147.	146.	152.	136.	148.	134.	109.	146.
129.	149.	128.	155.	153.	132.	140.	139.
139.	151.	146.	139.	145.	130.	147.	147.
167.	167.	168.	199.	178.	210.	253.	264.
331.	288.	270.	224.	203.	169.	196.	195.
224.	213.	218.	185.	170.	175.	150.	167.
155.	137.	153.	133.	146.	144.	144.	147.
157.	142.	150.	120.	128.	156.	155.	158.
128.	155.	157.	135.	133.	127.	138.	152.
148.	131.	141.	122.	160.	160.	131.	127.
140.	139.	151.	136.	155.	137.	144.	168.
135.	140.	133.	134.	125.	134.	119.	131.
161.	131.	132.	136.	151.	127.	159.	154.
130.	135.	126.	141.	148.	127.	112.	140.
123.	139.	157.	140.	133.	131.	145.	141.
152.	156.	152.	141.	157.	137.	145.	143.
135.	144.	127.	145.	142.	138.	162.	145.
145.	152.	128.	154.	156.	159.	145.	149.
149.	162.	168.	154.	157.	169.	172.	198.
183.	175.	204.	215.	225.	249.	301.	360.
458.	584.	877.	1060.	1150.	1034.	851.	652.
508.	402.	414.	500.	585.	651.	648.	583.
471.	332.	259.	240.	230.	208.	183.	185.
171.	168.	155.	163.	161.	154.	167.	164.
166.	177.	157.	164.	141.	159.	142.	173.
164.	163.	150.	180.	174.	152.	179.	147.
161.	153.	146.	152.	138.	166.	159.	155.
160.	178.	153.	152.	183.	162.	187.	179.
165.	185.	180.	211.	216.	225.	219.	220.
209.	252.	259.	291.	337.	366.	414.	521.
707.	977.	1385.	2094.	2694.	2767.	2306.	1682.
1206.	835.	824.	833.	974.	1115.	1376.	1523.
1404.	1089.	736.	529.	406.	343.	277.	266.
261.	264.	250.	253.	250.	292.	357.	413.
429.	450.	335.	295.	232.	233.	220.	219.
267.	315.	266.	287.	262.	229.	208.	188.
157.	156.	194.	165.	154.	169.	139.	146.
162.	166.	144.	143.	141.	142.	159.	174.
150.	158.	130.	173.	137.	142.	139.	169.
141.	170.	160.	143.	150.	153.	173.	147.
146.	141.	151.	146.	125.	142.	156.	155.
124.	155.	130.	141.	120.	154.	145.	124.
115.	155.	151.	151.	128.	139.	135.	143.
146.	158.	156.	151.	139.	164.	145.	167.
142.	137.	151.	145.	122.	138.	151.	168.
150.	139.	150.	154.	173.	156.	157.	166.
127.	148.	162.	153.	181.	155.	182.	187.
193.	236.	222.	277.	371.	474.	588.	610.

576.	518.	376.	300.	297.	282.	283.	279.
309.	364.	350.	381.	340.	257.	230.	474.
215.	193.	161.	200.	187.	171.	153.	187.
140.	163.	145.	138.	163.	151.	159.	161.
158.	158.	144.	129.	154.	135.	157.	158.
143.	133.	170.	154.	134.	145.	145.	161.
144.	134.	130.	131.	156.	147.	152.	140.
151.	141.	142.	141.	141.	149.	172.	175.
153.	167.	161.	156.	158.	152.	150.	144.
141.	150.	138.	168.	162.	157.	179.	156.
166.	192.	204.	256.	237.	222.	256.	208.
180.	181.	182.	164.	168.	147.	189.	193.
193.	218.	180.	191.	185.	176.	167.	144.
158.	159.	157.	168.	155.	187.	161.	170.
159.	158.	186.	176.	166.	174.	163.	154.
140.	159.	165.	161.	141.	179.	172.	181.
167.	152.	157.	145.	155.	149.	146.	160.
176.	143.	139.	158.	153.	141.	157.	151.
135.	154.	151.	161.	150.	166.	141.	162.
141.	174.	147.	138.	129.	156.	136.	137.
165.	140.	170.	153.	139.	133.	157.	153.
151.	146.	151.	131.	150.	133.	143.	157.
136.	151.	154.	153.	151.	121.	139.	150.
166.	142.	134.	161.	156.	153.	145.	159.
158.	157.	141.	170.	143.	160.	169.	153.
156.	161.	145.	141.	162.	144.	159.	167.
153.	134.	149.	153.	187.	177.	150.	157.
157.	158.	169.	173.	169.	183.	170.	182.
178.	159.	189.	185.	169.	185.	216.	254.
298.	389.	437.	490.	487.	451.	348.	321.
271.	258.	236.	242.	226.	233.	234.	294.
313.	362.	326.	295.	266.	224.	230.	189.
186.	187.	156.	192.	169.	180.	171.	171.
181.	172.	179.	177.	165.	166.	163.	192.
177.	149.	177.	163.	189.	168.	188.	162.
186.	176.	174.	172.	180.	175.	151.	195.
195.	161.	164.	162.	168.	196.	187.	202.
194.	188.	174.	189.	173.	193.	188.	194.
234.	227.	228.	254.	231.	226.	234.	218.
218.	233.	260.	259.	302.	299.	328.	326.
367.	426.	472.	505.	591.	803.	938.	1138.
1490.	1859.	2204.	2300.	2142.	1676.	1348.	1089.
934.	756.	728.	699.	675.	809.	843.	951.
1115.	1283.	1277.	1149.	974.	766.	643.	512.
475.	397.	355.	332.	311.	297.	250.	268.
207.	275.	251.	240.	246.	218.	235.	236.
196.	201.	229.	228.	169.	177.	205.	193.
230.	208.	197.	209.	162.	188.	198.	201.
221.	184.	199.	197.	187.	176.	192.	195.
188.	163.	199.	213.	183.	172.	157.	189.
171.	178.	188.	211.	184.	191.	238.	226.
193.	207.	196.	198.	195.	212.	188.	194.
209.	224.	183.	169.	182.	189.	198.	206.
174.	171.	191.	203.	209.	205.	190.	162.
190.	156.	178.	201.	183.	151.	204.	198.
188.	195.	200.	183.	203.	173.	197.	201.
190.	206.	217.	211.	208.	210.	209.	197.
216.	199.	198.	194.	205.	218.	189.	218.
228.	218.	214.	225.	240.	224.	233.	245.
252.	264.	268.	250.	256.	221.	253.	242.
226.	271.	265.	280.	300.	308.	300.	327.
353.	370.	427.	436.	453.	535.	622.	757.

883.	1112.	1352.	1762.	2312.	2999.	3532.	3863.
3645.	2948.	2487.	1902.	1489.	1167.	1063.	922.
913.	839.	878.	958.	1102.	1328.	1575.	1860.
1998.	2057.	1637.	1569.	1329.	1010.	872.	669.
548.	512.	442.	461.	399.	386.	341.	309.
315.	286.	275.	252.	264.	272.	272.	275.
239.	235.	247.	253.	238.	212.	242.	234.
211.	229.	221.	226.	194.	223.	214.	226.
217.	201.	237.	208.	196.	197.	216.	209.
186.	205.	171.	199.	200.	186.	193.	190.
203.	192.	190.	227.	196.	189.	222.	184.
207.	186.	207.	215.	225.	220.	202.	215.
214.	194.	214.	172.	195.	186.	211.	200.
205.	208.	223.	195.	210.	208.	183.	200.
224.	203.	210.	238.	234.	263.	226.	283.
280.	312.	290.	278.				