

**ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В МИНЕРАЛАХ ОКОЛУРУДНОЙ ЗОНЫ
КУСИНСКОГО ТИТАНОМАГNETИТ-ИЛЬМЕНИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
(ПО ДАННЫМ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ)**

**С.Л. Вотяков, Н.С. Бородинa, С.В. Прибавкин, О.Л. Галахова,
Т.Д. Бочарникова, А.Б. Миронов**

Минералогические исследования проведены в Кусинском габбровом массиве, вмещающем одноименное титаномagnetит-ильмени-

товое месторождение (западная часть Южного Урала). В недавно опубликованных работах [Ферштатер и др., 2001; Прибавкин и др., 2003]

приведены новые данные по геологии и условиям формирования массива и сопровождающего оруденения. Массив и месторождение слагают разные типы габброидов, среди которых преобладают амфиболовые габбро и габбро-нориты. Рудные тела представлены пластовыми залежами массивных сегрегационных титаномагнетит-ильменитовых руд, которые простираются на значительные расстояния (до 3 км) при мощности около 3 м, а также вкрапленными рудами. В околорудной зоне интенсивно развивается роговая обманка, которая замещает породообразующие минералы габбро-норитов вследствие их взаимодействия с остаточным расплавом и флюидом. В зависимости от исходного состава пород и интенсивности метасоматических преобразований формируются либо практически мономинеральные амфиболовые породы, либо мезократовые до лейкократовых амфибол-плагноклазовые породы. В этой зоне найдены ставролит, корунд и кианит, образующие единую высокобарическую ассоциацию. Показано, что становление Кусинского массива происходило при высоком водном давлении и сравнительно низкой температуре ($P_{H_2O} = 6-8$ кбар, $T^{\circ}C = 600-900$, $lg fO_2 = 18-11$), что привело к образованию амфиболовых габбро и определило раздельную кристаллизацию в породах и рудах ильменита и магнетита.

Цель настоящих исследований – проследить на основе данных мёссбауэровской спектроскопии поведение железа в минералах, фиксирующее изменение окислительно-восстановительных условий на разном расстоянии от рудных тел Кусинского титаномагнетит-ильменитового месторождения. Для решения поставленной цели нами были изучены кристаллохимическое состояние ионов железа в трех минералах амфиболах и ильменитах из неизмененных габброидов и габбро-амфиболитов околорудной зоны, а также в ставролитах из разных частей околорудной зоны.

Мёссбауэровские спектры минералов (рис. 1) получены на спектрометре CM2201 (аналитики А.Б. Миронов, В.А. Семенкин) при постоянном ускорении в геометрии пропускания при комнатной температуре; эффективная толщина образцов составляла 10 мг/см² железа в естественной смеси изотопов, что соответствует приближению тонкого поглотителя; анализ результатов проведен как в рамках традиционного подхода дискретного разложения по программе Univem-4, НИИ Физики Ростовского

государственного университета, так и на основе анализа распределений в многомерном пространстве сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров с использованием пакета MOSMOD2 (Rancourt, University of Ottawa, Canada). Данные о химическом составе минералов (микрорентгеноспектральный анализ, спектрометр JEOL-5, аналитик В.Г. Гмыра) и параметры мёссбауэровских спектров приведены в табл. 1-3.

Амфиболы. Амфиболы относятся к числу сложных минералов с точки зрения интерпретации в них данных мёссбауэровской спектроскопии ионов железа, что связано со значительными различиями их катионной подрешетки, широко развитыми изоморфными замещениями анионных ОН-групп галогенами, возможной депротонизацией ОН-групп и, следовательно, большими вариациями размерных и симметричных параметров структурных позиций, заселяемых ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , вариациями степени ионности-ковалентности связи, градиентов электрического поля на ядрах железа и др. Анализ мёссбауэровских спектров железа в амфиболах и особенностям внутрикристаллического упорядочения этих ионов посвящена обширная литература [Литвин, 1977; Радиоспектроскопия слюды и амфиболов, 1980; Лапидес, Валетов, 1986; Иваницкий и др., 1994; Вотяков и др., 1998; Bancroft, Burns, 1969; Ernst, Wai, 1970; Bancroft, Brown, 1975; Goldman, 1979; Hawthorne, 1981; Borodina et al., 1999]. В цитированных ранних работах для аппроксимации экспериментальных спектров применялось «дискретное приближение» четырехдублетной моделью: из них один несколько уширенный дублет с пониженными значениями квадрупольных расщеплений (QS) и изомерных сдвигов (IS) связывается с ионами Fe^{3+} , а три остальных дублета с повышенными значениями QS и IS с ионами Fe^{2+} . Используемая в литературе модель исходит из предположения, что катионы Fe^{2+} преимущественно занимают три неэквивалентные октаэдрические M_1 - M_3 -позиции, а катионы Fe^{3+} могут занимать как окта-, так и тетраэдрические позиции. В работах последних лет [Вотяков и др., 2002; Redhammer, Roth, 2002] параметры дублетов отдельных ядерных состояний железа в амфиболах были выделены на основе анализа распределений в многомерном пространстве сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров. Во второй из цитированных работ также проведены филигранные структурные исследования, позволяющие

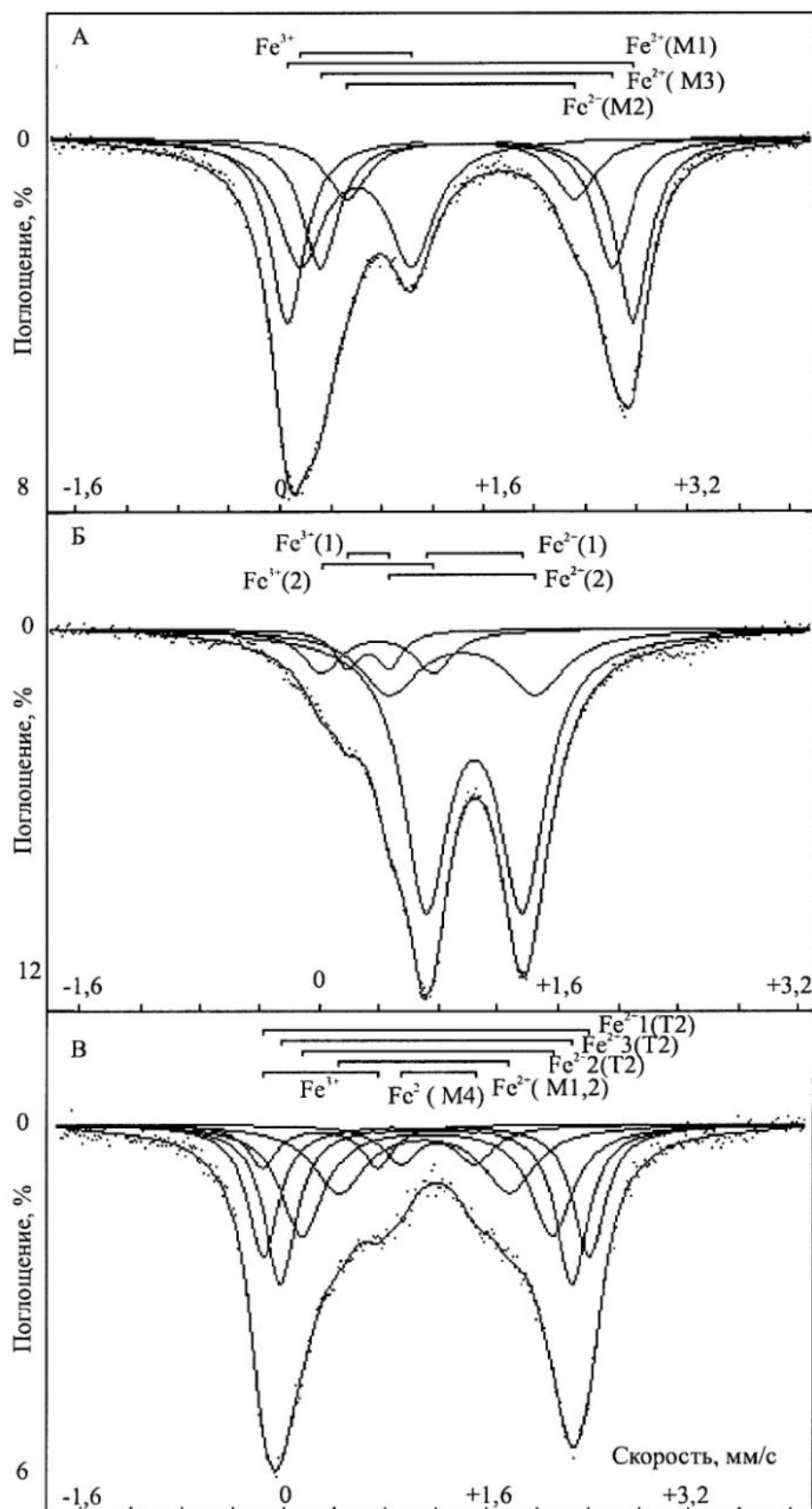


Рис. 1. Типичные мессбауэровские спектры амфибола (проба Кс-323, а), ильменита (проба КС-60, б), и ставролита (проба 102, в) Кусинского габбрового массива и их разложение на дублеты, связанные с ионами окисного и закисного железа в различных позициях структуры минералов.

Таблица 1

Мессбауэровские параметры амфиболов

NN	IS Fe ³⁺	QS Fe ³⁺	W Fe ³⁺	S Fe ³⁺	IS Fe ²⁺ M1	QS Fe ²⁺ M1	W Fe ²⁺ M1	S Fe ²⁺ M1	IS Fe ²⁺ M3	QS Fe ²⁺ M3	W Fe ²⁺ M3	S Fe ²⁺ M3	IS Fe ²⁺ M2	QS Fe ²⁺ M2	W Fe ²⁺ M2	S Fe ²⁺ M2
KC-60	0.632	0.667	0.432	36.7	1.390	2.761	0.266	28.5	1.361	2.434	0.299	23.4	1.321	1.855	0.314	11.4
KC-64	0.617	0.688	0.460	37.1	1.393	2.772	0.263	29.8	1.362	2.444	0.960	21.2	1.326	1.876	0.296	11.9
KC-65	0.621	0.694	0.445	38.0	1.394	2.778	0.247	26.1	1.365	2.453	0.289	23.6	1.323	1.894	0.304	12.2
KC-100	0.620	0.608	0.444	29.3	1.393	2.739	0.265	25.9	1.369	2.413	0.311	27.5	1.349	1.759	0.348	17.3
KC-102	0.641	0.628	0.457	31.1	1.394	2.705	0.276	28.1	1.366	2.376	0.313	25.9	1.346	1.797	0.332	14.5
KC-323	0.51	0.84	0.32	25.6	1.35	2.85	0.30	31.4	1.42	2.30	0.32	23.6	1.38	1.78	0.39	19.4

Примечание. IS – изомерный сдвиг относительно нитропрусида натрия (в мм/с); QS – квадратное расщепление (в мм/с); W – ширина линии (в мм/с); S – площадь соответствующего дублета в спектре (в %).

Таблица 2

Мессбауэровские параметры ильменитов

NN	IS Fe ³⁺	QS Fe ³⁺	W Fe ³⁺	S Fe ³⁺	IS Fe ³⁺	QS Fe ³⁺	W Fe ³⁺	S Fe ³⁺	IS Fe ²⁺	QS Fe ²⁺	W Fe ²⁺	S Fe ²⁺	IS Fe ²⁺	QS Fe ²⁺	W Fe ²⁺	S Fe ²⁺
KC 60	0.301	0.288	0.213	5.0	0.366	0.759	0.318	8.9	1.026	0.659	0.379	66.2	0.945	0.998	0.48	19.9
KC 78	0.3923	0.4056	0.0841	0.6	0.3838	0.6296	0.3787	12.3	1.0443	0.6272	0.3741	57.4	0.9424	0.9400	0.4226	30.5
KC 84	0.365	0.286	0.177	2.9	0.4	0.695	0.285	9.9	1.026	0.654	0.399	75.0	0.914	1.01	0.277	12.2
KC 85	0.42	0.277	0.135	1.6	0.432	0.646	0.246	8.6	1.028	0.647	0.371	72.0	0.959	1.026	0.298	17.8
KC100	0.577	0.4178	0.1466	1.8	0.3953	0.6300	0.3686	18.1	1.0217	0.6334	0.3503	44.2	0.9394	0.9115	0.4583	35.8

Примечание. IS – изомерный сдвиг относительно нитропрусида натрия (в мм/с); QS – квадратное расщепление (в мм/с); W – ширина линии (в мм/с); S – площадь соответствующего дублета в спектре (в %).

Мессбауэровские параметры ставролитов

N	Fe^{2+}_1 (T2)				Fe^{2+}_3 (T2)				Fe^{2+}_2 (T2)			
	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S
Кун-1	1.178	2.565	0.292	21.4	1.174	2.294	0.329	27.4	1.185	1.967	0.431	22.7
КС-28	1.089	2.582	0.379	24.4	1.085	2.317	0.292	21.9	1.102	1.980	0.411	24.1
КС-102	1.080	2.546	0.305	22.1	1.082	2.311	0.300	26.3	1.101	1.992	0.376	23.5
ПС-2	1.089	2.572	0.306	21.0	1.090	2.298	0.310	25.5	1.097	1.969	0.418	23.7

N	Fe^{2+} (M4)				Fe^{2+} (M1,2)				Fe^{3+} (T2)			
	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S
Кун-1	1.228	0.715	0.350	8.7	1.164	1.387	0.469	17.9	0.258	0.868	0.159	1.9
КС-28	1.163	0.579	0.337	5.9	1.047	1.410	0.478	16.3	0.234	0.882	0.302	7.4
КС-102	1.172	0.695	0.379	9.2	1.102	1.406	0.482	17.0	0.182	0.865	0.161	1.9
ПС-2	1.178	0.598	0.349	6.6	1.070	1.341	0.490	16.7	0.246	0.902	0.291	6.3

Примечание: IS – изомерный сдвиг относительно нитропруссиды натрия (в мм/с); QS – квадрупольное расщепление (в мм/с); W – ширина линии (в %).

надежно интерпретировать мессбауэровские спектры синтезированных авторами в гидротермальных условиях образцов Na-Fe²⁺-Fe³⁺-рихтеритов со значительным (до 42% от общего) содержанием окисного железа. В этом случае наилучшее приближение экспериментальных данных было получено при использовании трехкомпонентных моделей как для Fe³⁺, так и для Fe²⁺. Заметим, что авторами был проведен учет присутствия малых количеств Fe²⁺ в позициях M₄. В результате было установлено, что ионы Fe³⁺ предпочитают M₂-позиции, лишь их небольшая часть обнаруживается в позициях M₃ и M₁. При этом величина квадрупольного расщепления Fe²⁺ в позициях M₁ и M₃ демонстрирует зависимость от содержания окисного железа, а, значит, и от среднего катионного радиуса M₂-позиции в образце.

Данные, полученные в цитированных работах, использованы нами в качестве эталонных стартовых величин при расчетах мессбауэровских спектров амфиболов.

В настоящей работе при обработке спектров проб амфиболов принята четырехдублетная модель разложения спектров (рис. 1а); в ее рамках три дублета с наибольшими квадрупольными расщеплениями традиционно связываются с ионами Fe²⁺ в M₁-M₃-структурных окта-

эдрах, а четвертый (с наименьшими значениями изомерного сдвига и квадрупольного расщепления) – с ионами Fe³⁺ (табл. 1). На рис. 2 демонстрируются вариации степени окисления железа в пробах, а на рис. 3 особенности межпозиционного распределения ионов закисного железа. Изученные амфиболы отвечают по классификации [Leake, Woolley A.R., Arps C.E.S. et al., 1997] кальциевым разновидностям: магнезиогастингситу (габброиды), чермакиту (габбро-амфиболиты околорудной зоны Кусинского массива). При этом амфиболы из габбро-амфиболитов околорудной зоны обеднены Fe³⁺ и обогащены Al по сравнению с минералами из габбро при равном содержании Fe²⁺. Данная особенность амфиболов околорудной зоны объясняется их образованием в процессе кислотного выщелачивания за счет породообразующих минералов габбро-норитов при взаимодействии с высокохлористым флюидом, который экстрагирует железо в виде FeCl₃ и формирует тем самым рудный флюид [Прибавкин и др., 2003; Бочарникова и др., 2003]. В этом процессе, в условиях увеличения кислородного потенциала, происходит распад первичного амфибола с образованием магнетита и вторичного менее железистого амфибола с меньшей степенью окисления железа [Вотьяков и др., 1998].

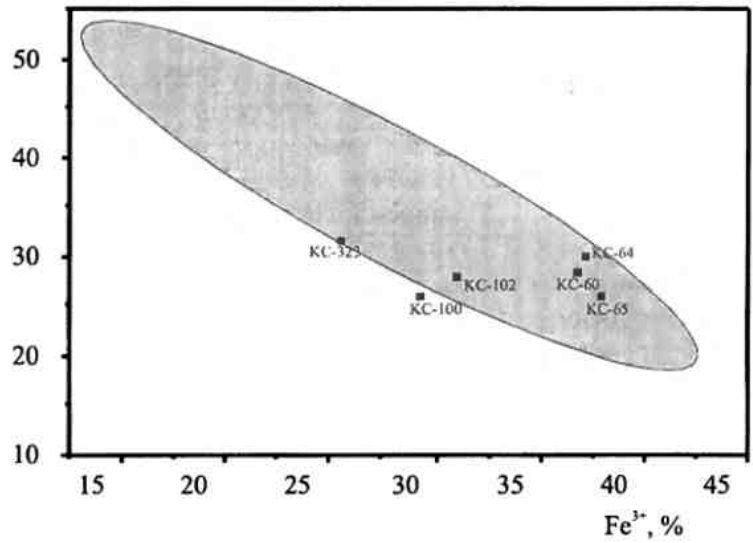
Рис. 2. Соотношение числа ионов окисного железа и ионов закисного железа в позиции M_1 амфиболов Кусинского массива (заштриховано поле амфиболов гранитоидов и метаморфитов, согласно [Вотьяков и др., 1998]).

Кроме обогащенных алюминием амфиболов, появляются и высокоглиноземистые минералы: кианит, ставролит, корунд, а избыток железа реализуется в виде магнетита и ильменита. На диаграмме Fe^{3+} -Al, используемой для барометрии [Hammarstrom, Zen, 1986], все изученные амфиболы располагаются в поле глубинных образований. Важно отметить, что габбро-амфиболиты, в целом, также обогащены глиноземом и обеднены железом по сравнению с габбро-норитами [Ферштатер и др., 2001].

Ильмениты. В последние годы наблюдается повышенный интерес к изучению физико-химических свойств ильменита и минералов – продуктов его окисления и распада. Этот интерес вызван как свойствами самого ильменита и ферриильменита, перспективного магнитного материала из класса концентрированных спиновых стекол, так и возможностями изучения механизмов окисления ильменита с точки зрения понимания процессов образования и последующей эволюции породообразующих мине-

ралов. Проблеме изучения структурных и фазовых механизмов окисления ильменита, ферриильменита, продуктов распада этих минералов на воздухе, а также синтетических аналогов этих минералов посвящен целый ряд работ последних лет [Храмов и др., 2000; Игнатьев и др., 2000; Храмов и др., 2002; Glazkova et al., 1997; Khramov et al., 1998; Novikov et al., 1998]. В цитированных публикациях проведено оптическое, химическое, электронографическое и мёссбауэровское изучение аксессуарных ильменитов из гранитов. Отметим, что установленный авторами систематический недостаток катионов закисного железа по отношению к титану позволил им предположить, что часть железа входит в структуру ильменита в окисной форме.

$Fe^{2+}(M1), \%$



$Fe^{2+}(M2)$

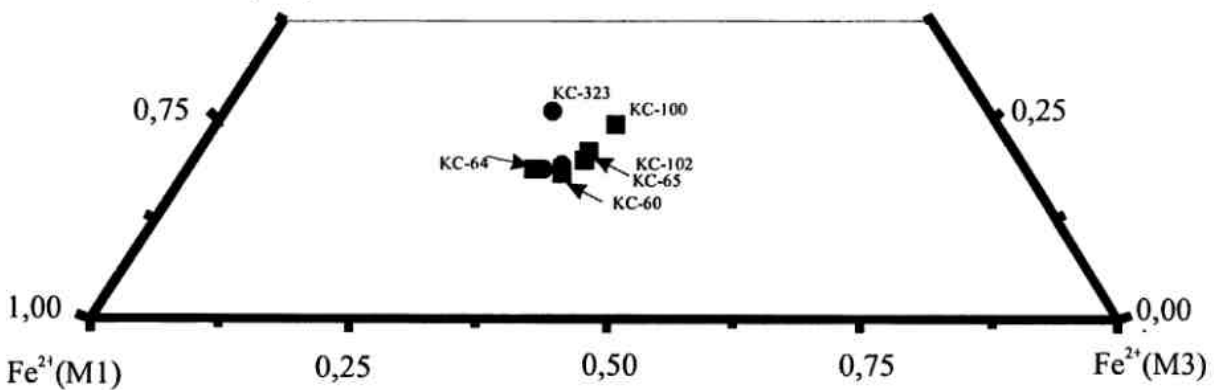


Рис. 3. Соотношение числа ионов закисного железа в трех неэквивалентных M_1 - M_3 -позициях амфиболов.

Мёсбауэровские спектры ильменитов из неизменных габброидов и габбро-амфиболитов околорудной зоны Кусинского массива удовлетворительно аппроксимируются серией из четырех дублетов (рис. 1б), из которых два наиболее интенсивных соответствуют, следуя цитированным работам, ионам $\text{Fe}^{2+}_{1,2}$, а два остальных – ионам $\text{Fe}^{3+}_{1,2}$. Для ионов закисного железа предполагается нахождение как в октаэдрической (Fe^{2+}_1), так и в «псевдотетраэдрической» (Fe^{2+}_2) координации. Появление последней является следствием процесса окисления ильменита и связывается с деформацией кислородного октаэдра из-за ионов Fe^{3+} , находящихся в ближайшей окрестности. Параметры разложения спектров в рамках дискретного разложения приведены в табл. 2. Полученные данные позволяют отнести образцы к частично окисленным разностям «ферриильменитам». На спектрах части проб наряду с ильменитовыми выделяются дополнительные дублетные линии, однозначно не диагностируемые и связанные с переходными фазами, возникающими при распаде ильменита; на спектрах образцов из околорудной зоны наблюдается секстет линий, сопоставимый по своим параметрам с таковыми у минерала гематита. Согласно экспериментальным данным [Храмов и др., 2000], процесс окисления ильменита на воздухе проходит двумя путями – (1) переходом ионов Fe^{2+} в состояние Fe^{3+} в структуре минерала и (2) выделением фаз гематита и рутила. В первом случае наиболее вероятными представляются две схемы локальной зарядовой компенсации: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ и $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{V}(\text{Fe})$, где V вакансия. Подобные процессы, по-видимому, реализуются и в природных условиях.

Ильменит образует довольно крупные выделения, более идиоморфные, чем ассоциирующий с ним титаномагнетит, и характеризуется низкими содержаниями Mn и Mg, что свойственно первичному ильмениту [Frost, Lindsley, 1991]. Существенной характеристикой ильменита является наличие в его структуре окисного железа (табл. 2), иногда образующей самостоятельную минеральную фазу – гематит, что подтверждается микроскопическими наблюдениями и рентгенографическими исследованиями (аналитик Т.Я. Гуляева). Степень окисления ильменита в габбро составляет в среднем 10-14 %, тогда как в ильменитах из габбро-амфиболитов рудной зоны, в условиях роста кислородного потенциала, величина этого параметра достигает 20 %.

Ставролиты. Весьма своеобразная и сложная структура минерала допускает многовариантное распределение ионов железа по различным позициям его кристаллической решетки. В связи с этим, интерпретация его мессбауэровских спектров представляет собой достаточно сложную и не всегда однозначно решаемую проблему. В работах последних лет [Dyar et al., 1991; Hawthorne et al., 1993; Koch-Muller et al., 1999] допускалась возможность нахождения железа в шести различных структурных позициях минерала, причем авторами использовались различные практически взаимоисключающие схемы разложения суперпозиционного мессбауэровского спектра.

В настоящей работе для аппроксимации спектров ставролитов используется серия из шести дублетов (рис. 1в), из которых пять наиболее интенсивных соответствуют, следуя цитированным работам, ионам Fe^{2+} , а шестой дублет – ионам Fe^{3+} (табл. 3). Для ионов закисного железа предполагается нахождение как в трех по-разному деформированных тетраэдрических позициях ставролита (дублеты 1-3), так и в октаэдрических (M_1 - M_2) (дублет 4) и M_4 (дублет 5) позициях структуры. Подобные спектры типичны для всех изученных проб, как из околорудной зоны в непосредственной близости к руде (проба Кс-28), так и для пробы на расстоянии 3 м от нее, на контакте с неизменным габбро (Кс-102)). Аналогично аппроксимируются спектры и изученных в сравнительных целях ставролитов из метаморфических образований Урала: кундравинских роговиков (Кун-1) и ставролит-гранат-силиманит-биотитовых плаггиогнейсов, образующих крупные ксенолиты в западной части Верхисетского гранитоидного массива.

На рис. 4-6 демонстрируются вариации соотношения числа ионов закисного железа в трех по-разному деформированных тетраэдрических, в октаэдрических (M_1 - M_2) и M_4 позициях структуры ставролита, а также зависимость степени окисления железа в ставролитах от их магнетиальности. Данные по исследованным нами пробам на рисунках сопоставлены с таковыми для природных и синтетических ставролитов, полученными в работах [Dyar et al., 1991; Koch-Muller et al., 1999].

По современным детальным кристаллохимическим исследованиям [Hawthorne et al., 1993], в идеальной формуле ставролита все железо представлено двухвалентной формой $\text{Fe}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_8\text{O}_{48}\text{H}_2$. В природном ставролите доля

Рис.4. Соотношение числа ионов закисного железа в трех по-разному деформированных тетраэдрических позициях ставролита.

1 – пробы из околорудной зоны Кусинского габбрового массива; 2, 3 – природные и синтетические ставролиты по данным [Dyar et al, 1999]; 4 – синтетические ставролиты по данным [Dyar et Koch-Muller et al, 1999].

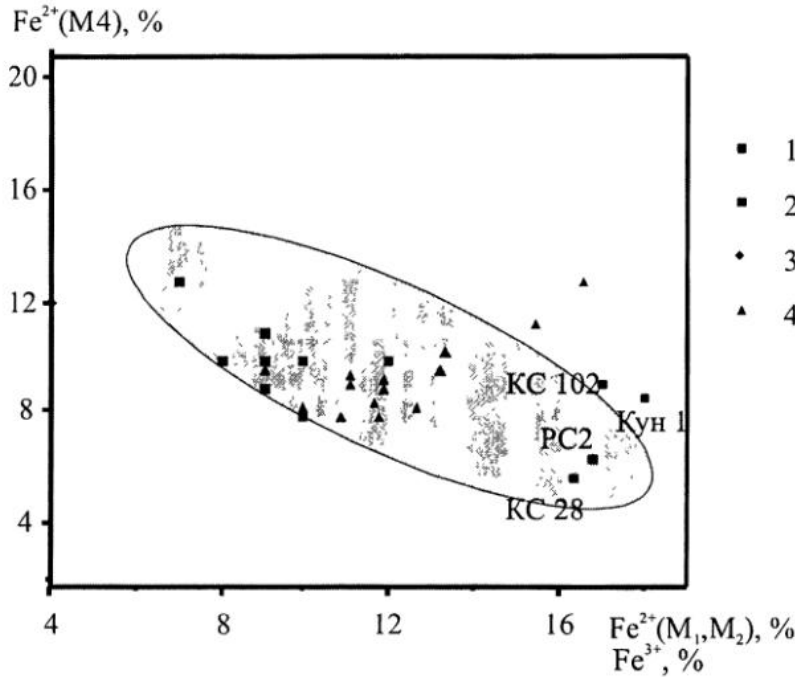
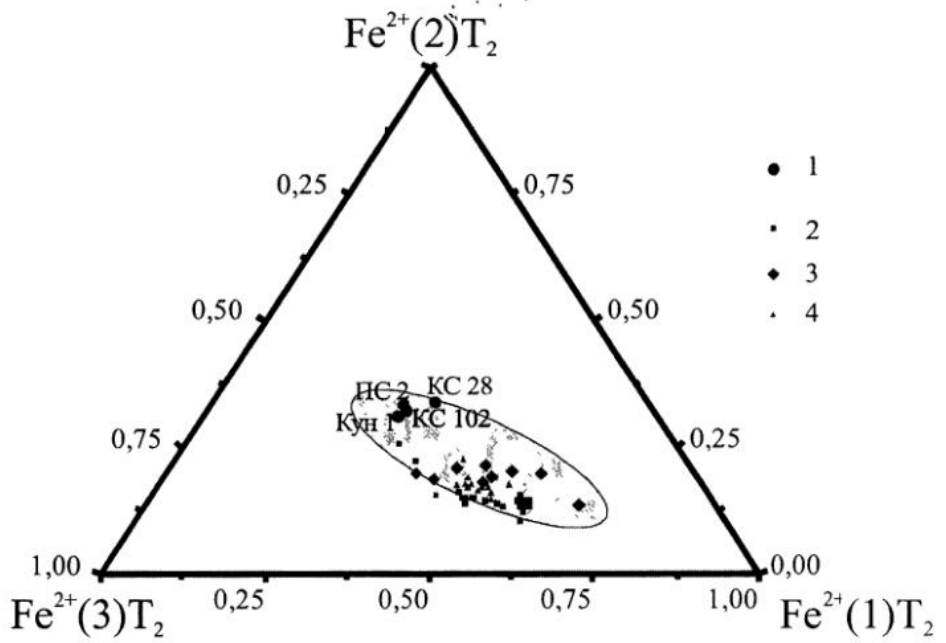


Рис. 6. Зависимость степени окисления железа в ставролитах от их магнезиальности.

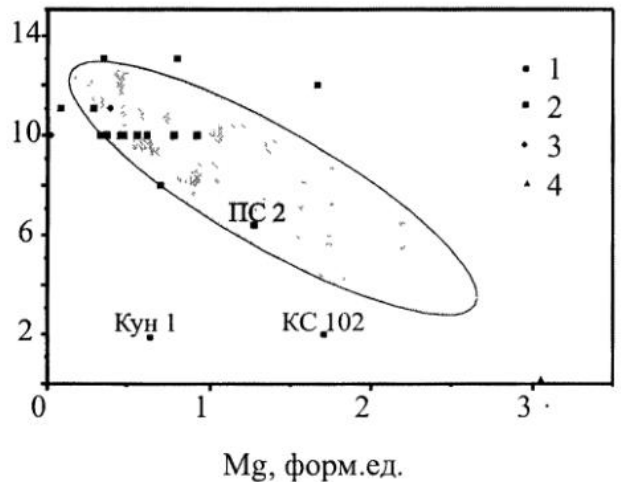


Рис. 5. Соотношение числа ионов закисного железа в октаэдрических (M₁-M₂) и M₄ позициях структуры ставролита. Обозначения здесь и на рис. 6 те же, что и на рис. 4.

трехвалентного железа невелика и обычно составляет 2-5 % от общего железа, хотя иногда может подниматься до 12 % [Dyar et al., 1991, Hawthorne et al., 1993]. По нашим данным, в изученных ставролитах степень окисления железа составляет от 1.9 до 7.4 %. Важно отметить, что в непосредственной близости от руды в условиях высокого окислительного потенциала относительное содержание окисного железа растёт (7,4 по сравнению с 1,9 %).

Таким образом, в околорудной зоне в процессе высокобарического кислотного выщелачивания, в условиях роста кислородного потенциала, состав сосуществующих минералов: амфибола, ильменита и ставролита закономерно изменяется: первичный амфибол распадается с образованием менее окисленной, более глиноземистой разности и обособлением магнетита, а ильменит и ставролит становятся более окисленными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, коды проектов 01-05-65214, 03-05-06034, р2001 урчел-01-26, 04-05-96052-р200урал_а, также по программе ОНЗ №10 «Экспериментальные исследования физико-химических проблем геологических процессов».

Список литературы

Бочарникова Т.Д., Холоднов В.В., Прибавкин С.В. и др. Распределение галогенов в расслоенных габброидах Кусинской интрузии // Ежегодник-2002. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2003. С. 224-227.

Вотяков С.Л., Бородин Н.С., Быков В.Н. и др. Катионы железа в амфиболах из гранитоидов Урала: ЯГР-анализ внутрикристаллического распределения, сопоставление с сосуществующими биотитами // Геохимия, 1998. № 10. С. 1021-1032.

Вотяков С.Л., О.Б. Мильдер, А.В. Пикунев и др. К вопросу об обработке мессбауэровских спектров амфиболов на основе анализа распределений сверхтонких параметров в многомерном пространстве // Ежегодник-2001 Института геологии и геохимии УрО РАН. Екатеринбург. 2002. С. 304-309.

Иваницкий В.П., Литвин А.Л., Остапенко С.С. и др. Влияние термических процессов окисления и дегидроксиляции на структуру и физико-химические свойства гастигситовой роговой обманки // Минералогический журнал. 1994. Т. 16, № 2. С. 36-49.

Игнатъев В.Д., В.С. Русаков, В.С. Куражковская и др. ЯГР и ИК-спектроскопическое исследование превращения ильменита в псевдуртил // Вестник ОГГГН РАН. 2000. № 2(12). Т. 2

Латидес И.Л., Валетов Т.А. Упорядоченность катионов в амфиболах. М.: Наука. 1986. 124 с.

Литвин А.Л. Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. Киев: Наукова думка. 1977 235 с.

Прибавкин С.В., Бородин Н.С., Ферштатер Г.Б. и др. Околорудные высокобарические минеральные ассоциации в Кусинском габбровом массиве (Южный Урал) // Доклады РАН, 2003. Т. 391. № 1. С. 95-98.

Радиоспектроскопия слюды и амфиболов. Киев: Наукова думка. 1980.

Ферштатер Г.Б., Холоднов В.В., Бородин Н.С. Условия формирования и генезис рифейских ильменит-титаномagnetитовых месторождений Урала // Геология рудных месторождений. 2001. Т. 43. С. 112-128.

Храмов Д.А., Юраков Р.М., Сенин В.Г. Структурные механизмы окисления ильменита // Вестник ОГГГН РАН № 2 (12) 2000. т.2. URL: <http://www.scgis.ru>

Храмов Д.А., Русаков В.С., Еремин Н.Н. Структурные и фазовые механизмы окисления ильменита и ферриильменита на воздухе // Вестник ОГГГН РАН № 5 (15). 2000 т.1. URL: <http://www.scgis.ru>

Храмов Д.А., Глазкова М.А., Русаков В.С. и др. Мессбауэровские и рентгеновские исследования синтетического аналога минерала ландаута ($\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) // Вестник Отделения наук о Земле РАН. 2002 № 1(20).

Bancroft G.M., Burns R.G. Messbauer and absorption spectral study of alkali amphiboles // Miner. Soc. Amer. Pap., 1969. V. 2. P.137-148.

Bancroft G.M., Brown J.R. A Messbauer study of coexisting hornblendes and biotites: quantative $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratios // Am. Miner. 1975. V. 60. N 3-4. P. 265-272.

Borodina N.S., Fershtater G.B., Votyakov S.L. Iron cations in coexisting biotite and Hornblende from granitic and metamorphic rocks: implication for oxygen fugacity conditions and geobarometry // Canad. Mineral. 1999. V.37, N 6. P.1423-1429.

Dyar M. D., C.L.Perry, C.R Rebbert et al. Mossbauer spektroskopi of synthetoc and naturally occuring staurolite // Am. Mineral. 1991. V.76, P. 27-41.

Ernst W.G., Wai C.M. Messbauer, infrared, X-ray and optical study of cation ordering and dehydrogenation in natural and heat-treated sodic amphiboles // Amer. Miner., 1970. V.55. P. 1226-1258

Frost B.R., Lindsley D.H. Occurrence of iron-titanium oxides in igneous rocks. In:Oxide minerals: petrologic and magnetic significance // Reviews in mineralogy. 1991. V. 25, edited by D.H. Lindsley. P. 433-468.

Glazkova M.A., Khramov D.A., Bychkov A.M., Urusov V.S. Distortions of the tin-contaging ilmenite structure at different oxidation states// Experiment in Geosciences. Vernadskii Institute of Geochemistry and

Analitical Chemistry, Moskow, Russia. 1997. V. 6, N. 2 P. 54-55.

Goldman D.S. A reevaluation of the Messbauer spectroscopy of calcic amphiboles // Amer. Miner. 1979. V. 64. N 1-2. P. 109-118

Hammarstrom, J.M. Zen E-an Aluminum in hornblende: an empirical igneous geobarometer // Am. Mineral. 1986. V. 71. № 11-12. P. 1297-1313.

Hawthorne F.C. Crystal chemistry of the amphiboles. Amphibole spectroscopy // In: Amphiboles and other hydrous pyriboles - mineralogy. Reviews in mineralogy, 1981. V. 9A. P. 1-95. P. 103-111

Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. et al. The crystal chemistry of stavrolite. 1. Crystal structure and site populations // Can. mineral. 1993. V. 31. P. 551-582.

Khramov D.A., Glazkova M.A., Yurakov R.M. Low temperature oxidation of ferriilmenite // Experiment in Geosciences. Journal of the Institute of Experimental Mineralogy (IEM). 1998. V. 7. N. 2. P. 76

Koch-Muller M., I. Abs-Wurmbach, W. Bubenik. Intracrystalline fractionation of Fe in synthetic (Fe, Mg, Zn)-bearing staurolite: a Mossbauer spectroscopic study // Phys. Chem. Minerals. 1999. V. 26. P. 312-321

Leake B.E., Woolley A R., Arps C E.S. et al. Nomenclature of amphiboles: report of the International mineralogical association, Commission on new minerals and mineral names // Canad. Mineral. 1997. V. 35. P. 219-246.

Novikov G.V., Sipavina L.V., and Konilov A.N. Fe electron state features in hemoilmenites // Experiment in Geosciences. Journal of the Institute of Experimental Mineralogy (IEM). 1998. V. 7. N. 1. P. 57-58

Redhammer G. J., Roth G. Crystal structure and Mossbauer spectriscopy of the synthetic amphibole potassic-ferri-ferrorichterite at 298 K and low temperatures (80-110K) // Eur. J. Mineral. 2002. V. 14. P. 105-114.