

Ставролит из ставролит-альмандин-мусковитовых сланцев Патомского нагорья Мамско-Чуйского района (Иркутская область): комплексное физико-химическое исследование

Гриценко Ю.Д.^{1,2}, Огородова Л.П.¹, Вигасина М.Ф.¹, Дедушенко С.К.³,
Ксенофонтов Д.А.¹, Мельчакова Л.В.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ygritsenko@rambler.ru

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва

³НИТУ МИСИС, Москва

В статье приведены результаты комплексного физико-химического исследования ставролита из ставролит-альмандин-мусковитовых сланцев Патомского нагорья Мамско-Чуйского района (Иркутская область) методами порошковой рентгенографии, электронно-зондового микроанализа, ИК-, КР- и мёссбауэровской спектроскопии. Химическая формула минерала $(\text{Fe}^{2+})_{1,7}(\text{Mg}_{0,3})(\text{Al}_{8,9}\text{Mg}_{0,1})(\text{Si}_{3,9}\text{Al}_{0,1})\text{O}_{22,8}(\text{OH})_{1,2}$. Методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения на микрокалориметре Кальве впервые определена энталпия образования из элементов изученного ставролита $(-11998 \pm 11 \text{ кДж/моль})$. Оценено значение его стандартной энтропии и рассчитана величина энергии Гиббса образования: $489.8 \pm 2.1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К})$ и $-11271 \pm 11 \text{ кДж/моль}$ соответственно. Рассчитаны термодинамические константы для ставролита идеализированного состава $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{23}(\text{OH})$: $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -11943 \pm 12 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -11222 \pm 12 \text{ кДж/моль}$.

Ключевые слова: ставролит, Мамско-Чуйский район, Патомское нагорье, микрокалориметрия Кальве, энталпия образования, энтропия, энергия Гиббса, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия.

Введение

Ставролит – распространенный породообразующий минерал высокоглиноземистых железистых метаморфических пород средних ступеней метаморфизма. Обладая высокой кристаллизационной силой, он часто формирует идеальные, хорошо образованные кристаллы. Как высокоглиноземистый минерал он представляет собой перспективное сырье в качестве флюса для металлургической промышленности как альтернатива традиционно применяемым разжижителям шлаков [Кривонос и др., 1987; Валиев и др., 2008; Панов, Петрова, и др., 2015].

Кроме того, наряду с другими высокоглиноземистыми минералами ставролит может рассматриваться как перспективное алюминиевое сырье [Валиев и др., 2008].

В силу узких интервалов стабильности по температуре и давлению ставролит и его ассоциации могут служить хорошим показателем физико-химических условий минералообразования [Hoschek, 1969; Федькин, 1975; Koch-Müller, 1997; Перчук и др., 2015; Борисова и др., 2023]. Возможность применения закономерностей пе-

перераспределения изоморфных компонентов в сосуществующих парах биотит – гранат и гранат – ставролит в качестве минералогических геотермометров делает рассматриваемый парагенезис очень перспективным для изучения Р–Т-условий образования комплексов, включающих ставролитсодержащие породы [Федъкин, 1971, 1975; Ballèvre et al., 1989]. Ставролит часто встречается в комплексах регионального метаморфизма в глиноzemистых метапелитах с низким содержанием кальция [Федъкин, 1975]. В зональных комплексах умеренного давления выделяется «ставролитовая зона», представленная парагенезисом ставролит + альмандин + биотит + мусковит + кварц + плагиоклаз. В высокоглиноzemистых породах переход к ставролитовой зоне (нижняя граница) маркируется реакцией разложения хлорита: хлоритоид + кварц \leftrightarrow ставролит + альмандин + H_2O . В метапелитах без хлорита ставролит образуется за счет мусковита и хлорита (иногда граната): мусковит + хлорит (\pm альмандин) \leftrightarrow ставролит + биотит + кварц + H_2O . Верхняя (по температуре) граница ставролитовой зоны определяется появлением биотита и кианита согласно реакции: мусковит + ставролит + хлорит \leftrightarrow биотит + кианит + кварц + H_2O . Парагенезис ставролит + кварц обладает довольно узким ограниченным как по температуре, так и по давлению полем стабильности, которое ограничивается несколькими минеральными реакциями: ставролит + кварц + H_2O \leftrightarrow хлоритоид + Al_2SiO_5 (кианит, силиманин); ставролит + кварц \leftrightarrow кордиерит + $\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$; ставролит + кварц \leftrightarrow гранат + $\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ [Richardson, 1967; Федъкин, 1975; Ashwonh, 1975; Karabinos, 1985; Ugwuonah et al., 2017].

Находки магнезиального ставролита в высокобарных эклогитовых и гранулитовых комплексах (Лимпопо в Южной Африке, Дора-Майра в Альпах, Западный гнейсовый район в Норвегии и др.) отмечены в целом ряде работ. Поле Р–Т-стабильности магнезиального ставролита значительно шире, чем железистого, и контролируется совершенно иными реакциями с участием глиноzemистых фаз – корунда, кианита, хлорита, диаспора и др. [Schreyer et al., 1984; Ward, 1984; Enami, Zang, 1988; Fockenberg, 1995; Chopin et al., 2003; Tsujimori, Liou, 2004].

Кристаллическая структура ставролита моноклинная (псевдоромбическая), пространственная группа $C2/m$. Структура состоит из упорядоченно чередующихся в направлении оси b (в пределах кубической плотнейшей упаковки 24(48) атомов кислорода) слоев кианитовой структуры (цепочек из AlO_6 -октаэдров, соединенных друг с другом одиночными SiO_4 -тетраэдрами и AlO_6 -октаэдрами) и слоев, построенных из соединенных вершинами FeO_4 -тетраэдров и AlO_6 -октаэдров

вдоль {010} [Náray-Szabó, Sasváry, 1958; Hanisch, 1966; Smith, 1968; Griffen, Ribbe, 1973]. Изоморфные замещения в ставролите возможны во всех трех структурных позициях: тетраэдрической (Fe, Mg, Zn, Co, Mn, Li, Al), октаэдрической (Al, Fe, Cr, V, Mg, Ti) и еще одной тетраэдрической (Si, Al) [Griffen et al., 1982; Hawthorne et al., 1993].

Большинство касающихся ставролита публикаций посвящено изучению его структуры методами мессбауэровской спектроскопии [Bancroft et al., 1967; Smith, 1968; Dowty, 1972; Dickson, Smith, 1976; Alexander, 1989; Dyar et al., 1991; Koch-Müller et al., 1999; Вотяков и др., 2007], рентгенографии и нейтронографии [Smith, 1968; Takéuchi et al., 1972; Holdaway et al., 1991; Hawthorne et al., 1993a, 1993b, 1994; Caucia et al., 1994]. Авторами проведено уточнение структуры, определение заселенности структурных позиций ставролита со значительными изоморфными изовалентными и гетеровалентными замещениями, с различным содержанием гидроксильных групп и водорода. В работе [Lonker, 1983] были исследованы 46 природных образцов ставролита методами электронно-зондового анализа и микронализитического определения количества содержащейся в минерале воды. Авторами работы [Holdaway et al., 1986] было проведено определение содержания воды в 31 образце ставролита методами Н-экстракции и ионно-зондового анализа. На основании проведенных исследований определено содержание OH-групп от 0.98 до 1.785 и от 1.34 до 2.08 формульных единиц на формулу, по данным [Lonker, 1983] и [Holdaway et al., 1986] соответственно. Такие вариации содержания гидроксильных групп связаны со сложными схемами гетеровалентного изоморфизма в структуре ставролита. Предложенные в рассмотренных выше работах эмпирические формулы ставролита различаются соотношением катионов, присутствием атома водорода в качестве катиона, наличием или отсутствием гидроксильных групп. Согласно рекомендации Международной минералогической ассоциации (IMA, list of minerals, 2021) ставролит идеализированного состава имеет следующую формулу: $\text{Fe}^{2+} \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{23}(\text{OH})$, которую мы и использовали для термодинамических расчетов.

В монографии В.В. Федъкина [Федъкин, 1975] приведены ИК-спектры нескольких ставролитов из различных регионов России и других стран. ИК-спектры ставролита со значениями частот полос поглощения приведены в справочных изданиях [Moënke, 1962; Пен Веньши, Лю Гоокуй, 1982; Chukanov, 2014]. В работе П. Макрески с соавторами [Makreski et al., 2005] выполнено ИК- и КР-спектроскопическое исследование ставролита из района Штавица (Општина Прилеп, Македония).

В работе [Caucia et al., 1994] было исследовано изменение структуры и заселенности позиций

при окислении и дегидрогенизации ставролита в процессе его нагревания до 950 °C. При этом окисление Fe²⁺ и потеря связанного атома водорода начинается при нагревании минерала в течение пяти часов при температуре около 500 °C и сопровождается значительной перегруппировкой катионов практически во всех катионных позициях.

Ставролит-гранатовый геотермометр, впервые предложенный Л.Л. Перчуком [Перчук, 1969, 1970], базируется на природных данных по зависимости распределения Fe и Mg между ставролитом и гранатом, которые получены на основании биотит-гранатового термометра. Представленные в диссертации В.В. Федькина [Федькин, 1971] данные о составах равновесных природных ставролита, граната и биотита позволили уточнить этот геотермометр. Дальнейшее усовершенствование термометра связано с работами [Федькин, Аранович, 1989; Fed'kin, Yakovleva, 1993]. В предложенном в [Федькин, Аранович, 1989] варианте ставролит-гранатового термометра были учтены неидеальный характер Fe-Mg-взаимодействия в ставролите и влияние Zn на распределение железа и магния между ставролитом и гранатом. В работе [Koch-Müller, 1997] было экспериментально изучено равновесие между синтетическими аналогами ставролита и граната в интервалах давлений 5–25 кбар и температур 600–750 °C на основе реакции 1/3 пироп + 1/4 Fe-ставролит \leftrightarrow 1/3 альмандин + 1/4 Mg-ставролит. Полученное в результате экспериментов распределение Fe и Mg между ставролитом и гранатом незначительно зависит от давления и существенно зависит от температуры и может быть использовано как геотермометр для ставролита с мольной долей железа $X_{Fe} > 0.6$. Причем в некоторых случаях рассчитанные по предложенному автором термометру температуры оказались вполне реальными, в других – слишком высокими. По мнению автора [Koch-Müller, 1997], это несоответствие может быть объяснено тем, что составы граната и ставролита, используемые в расчетах, могли не соответствовать равновесным, а также переменное количество Al в октаэдрической и тетраэдрической позициях ставролита может влиять на термодинамические параметры и, как следствие, также на расчетные температуры.

Как показал анализ имеющейся информации по термодинамическим исследованиям ставролита, единственное термохимическое изучение этого минерала было выполнено в работе Б. Хемингуэя и Р. Роби [Hemingway, Robie, 1984]. Для природного образца была измерена теплоемкость на дифференциальном сканирующем калориметре в интервале от комнатной температуры до

900 K (627 °C) и на адиабатическом калориметре в интервале 5–370 K, а также была рассчитана стандартная энтропия $S^0(298.15 \text{ K})$ ставролита идеализированного состава $Fe^{2+}Al_2Si_4O_{23}(OH)$. В работе [Holland, Powell, 2011] представлены термодинамические константы для ставролита состава $Fe^{2+}Al_{18}Si_{75}O_{44}(OH)_4$, рассчитанные на основании шести равновесий: с альмандином [Richardson, 1968; Ganguly, 1972; Rao, Johannes, 1979; Dutrow, Holdaway, 1989], с кордиеритом [Richardsdson, 1968], с хлоритоидом [Richsrdson, 1968; Rao, Johannes, 1979]. В статье [Holdaway et al., 1995] приведены рассчитанные значения энталпии образования из элементов при $T = 298.15 \text{ K}$ ставролита составов $H_2Fe_4Al_{18}Si_8O_{48}$ и $H_6Fe_2Al_{18}Si_8O_{48}$ на основании экспериментальных данных по $P-T$ -равновесиям тех же авторов [Richardson, 1968; Ganguly, 1972; Rao, Johannes, 1979; Dutrow, Holdaway, 1989; Holdaway et al., 1995] и с использованием $P-T$ -данных для метаморфических пород из проявлений Black Mountain (New Hampshire, США) [Rumble, 1978] и West-central Maine (США) [Holdaway et al., 1988]. А в работе А. Валеро с соавторами [Valero et al., 2012] несколькими расчетными методами проведена оценка термодинамических свойств ставролита состава $Fe^{2+}Al_9Si_4O_{23}(OH)$.

Термодинамическое моделирование процессов образования минеральных парагенезисов ставролитодержащих сланцев в районе Северного Приладожья с использованием термодинамических данных [Holland, Powell, 2011] с помощью программы PERPLE_X было проведено в работе [Борисова, 2024]; обнаружено, что при повышении доли CO_2 в водно-углекислотном флюиде происходит изменение конфигурации поля стабильности ставролита и положение равновесия метаморфических реакций образования ставролита смещается в сторону более низких температур и давлений. Полученные результаты подтверждаются присутствием ставролитодержащих парагенезисов в метаморфических породах.

В настоящей работе впервые экспериментально методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения определена энталпия образования ставролита и рассчитана энергия Гиббса его образования из элементов.

Геологическая характеристика района и изученные образцы

Ставролитодержащие сланцы и гнейсы широко распространены среди регионально метаморфизованных пород многих платформенных и складчатых областей. Для отбора образцов, подходящих для калориметрических исследований, была изучена коллекция ставролита из различных проявлений Кольского полуострова, Северной и

Центральной Карелии, Южного Урала, Иркутской области, а также Португалии. Ставролит образует небольшие и довольно крупные порфириобластовые кристаллы, содержащие многочисленные включения серицита, биотита, кварца, ильмениита и других минералов. Пригодные для изучения кристаллы ставролита, не содержащие минеральных включений, были установлены в образцах, отобранных во время полевых работ на Патомском нагорье в среднем течении реки Максимихи (правый приток р. Витим), в 30 км к северо-востоку от поселка Мама, который является центром Мамско-Чуйского района Иркутской области.

Вдоль реки Максимихи и ее правых притоков обнажаются субвертикально залегающие двуслюдянные сланцы и гнейсы верхнепротерозойского возраста Витимской, Слюдянкинской и Согдиондонской свит и породы среднего протерозоя Медвежевской и Пурпольской свит [Гос. геол. карта, 2010]. Среди пород Медвежевской свиты встречаются участки, сложенные ставролит-кианит-гранат-мусковитовыми сланцами, содержащими кварцевые линзы и прожилки. Кристаллы ставролита, образующие срастания с крупными (до 10 см) кристаллами альмандина и кварцем (рис. 1), характеризуются однородным строением

и отсутствием включений, они и были выбраны для проведения детальных исследований.

Методы исследования

Минерал был изучен методами электронно-зондового анализа, порошковой рентгеновской дифрактометрии, ИК-, КР- и мёссбауэровской спектроскопии и микрокалориметрии Кальве.

Рентгенографическое изучение образца выполнено на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP (Германия) с изогнутым Ge(III)-монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования с помощью позиционно чувствительного линейного детектора с углом захвата 5° по углу 2Θ с шириной канала 0.02° .

ИК-спектроскопическое исследование проведено на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (Россия) с точностью определения волновых чисел $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, спектр был получен при накоплении по 20 сканированиям в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе на образцах, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле, нанесенной на пластиинку КВр.

КР-спектроскопическое исследование выпол-

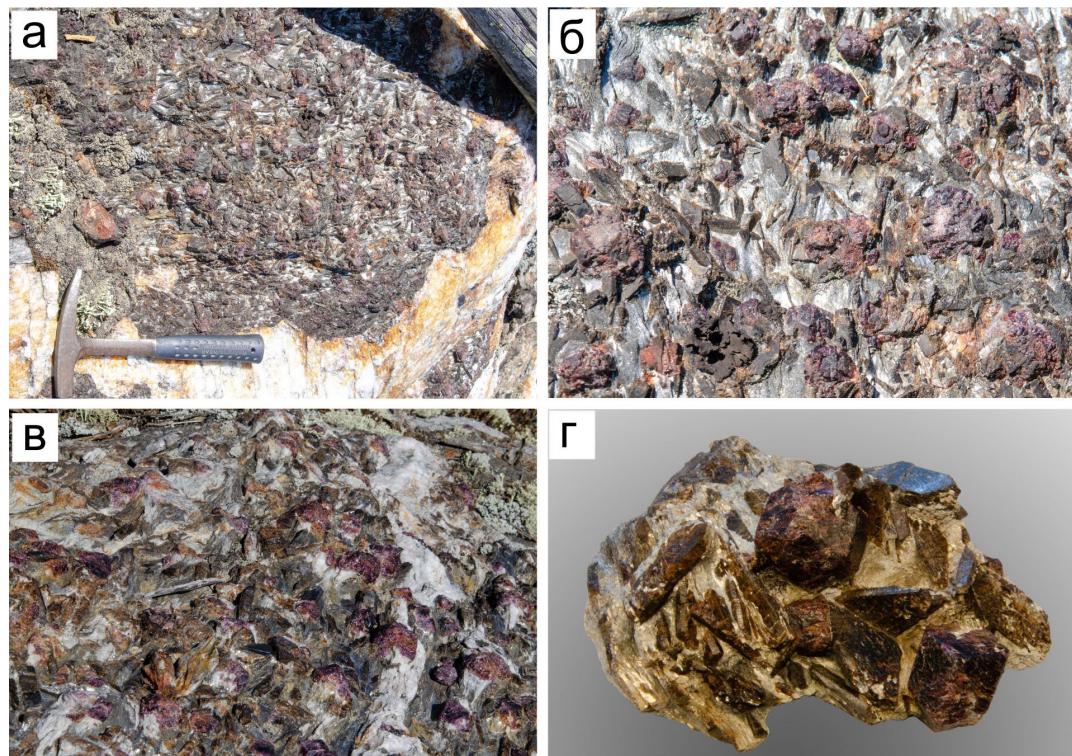


Рис. 1. Кварцсодержащие ставролит-альмандин-мусковитовые сланцы: а–в – в обнажениях ручья Еловый, река Максимиха, Мамско-Чуйский район, Патомское нагорье; г – изученный образец.

нено на рамановском микроскопе EnSpectr R532 (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, мощность луча на выходе из лазерного источника ~ 17 мВт, голографическая дифракционная решетка имела 1800 штр./мм со спектральным разрешением около 6 cm^{-1} , диаметр лазерного пятна на поверхности неориентированного образца 15 мкм при 40-кратном увеличении. Спектр регистрировался в интервале от 100 до 4000 cm^{-1} в режиме накопления сигнала в течение 3 с и усреднения по 100 экспозициям.

ЯГР-изучение проведено на мёссбауэровском спектрометре MS-1104Em (ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия) в режиме постоянного ускорения со стандартным мёссбауэровским источником $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (АО «Ритверц», Санкт-Петербург) с активностью 0.1 ГБк. Для исследования использовался образец в виде смеси порошка ставролита с сахарной пудрой, помещенный в стандартную кювету. Моделирование спектра осуществлялось с применением российской компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru). Изомерные сдвиги представлены относительно а-железа.

Электронно-зондовый анализ минерала выполнен в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV (JEOL Ltd., Япония) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 10.05 ± 0.05 нА.

Термохимическое исследование проведено на микрокалориметре Тиана-Кальве Setaram (Франция). Энタルпия образования изученного минерала определена методом высокотемпературной калориметрии растворения при $T = 973$ К в расплаве состава $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ методом «сброса» на основании термохимического цикла, использованного нами ранее для определения энタルпии образования содержащих железо в степени окисления 2+ биотитов, аннита, шерла и вивианита [Огородова и др., 2005, 2009; Ogorodova et al., 2012, 2017]. Измеряемая в ходе экспериментов по растворению величина теплового эффекта ΔH включает приращение энталпии при нагревании вещества от комнатной температуры до температуры 973 К [$(H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K})$], энталпии его окисления $\Delta_{\text{окисл}} H^0(973\text{ K})$ и растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$ при этой температуре. Калибровку микрокалориметра осуществляли методом «сброса» эталонного вещества – платины в расплав в условиях экспериментов по растворению, при этом измерялось только приращение энталпии [$(H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K})$], необходимые справочные данные заимствовались из [Robie, Hemingway,

1995]. Среднее значение из восьми калориметрических определений величины [$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{окисл}} H^0(973\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$] для ставролита получилось равным 732.3 ± 8.1 Дж/г = 616.8 ± 6.8 кДж/моль ($M = 842.23$ г/моль); погрешности определены с вероятностью 95%.

Мёссбауэровский спектрометр MS1104Em установлен на кафедре технологии материалов электроники НИТУ МИСИС. Остальное используемое оборудование установлено на геологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

Полученные результаты и их обсуждение

Данные порошковой рентгенографии изученного образца соответствуют мономинеральной фазе ставролита согласно базе данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 00-041-11484) (табл. 1). Методом наименьших квадратов рассчитаны параметры моноклинной элементарной ячейки, пр. гр. $C2/m$: $a = 7.8752\text{ \AA}$, $b = 16.6185\text{ \AA}$, $c = 5.6607\text{ \AA}$, $\beta = 90.066^\circ$, $V = 740.84\text{ \AA}^3$, мольный объем $V_m = 223.10\text{ cm}^3/\text{моль}$.

Спектр комбинационного рассеяния изученного ставролита (рис. 2) в целом согласуется со спектрами образцов ставролита из Кейв (Кольский полуостров, Россия) и из штата Баия (Бразилия), представленными в электронной базе данных RRUFF (rruff.info. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals). Спектр содержит серию интенсивных линий в спектральной области ниже 1000 cm^{-1} , соответствующей проявлению колебаний кристаллической структуры, и слабоинтенсивные линии в области выше 3000 cm^{-1} , характерной для проявления валентных колебаний OH-групп. Все моды колебаний кристаллической структуры расщеплены на отдельные компоненты за счет понижения симметрии кремнекислородных тетраэдров. Линии с максимумами 970 плечо , 939 , 896 и 776 cm^{-1} относятся к модам валентных колебаний SiO_4 -тетраэдров, причем три высокочастотные компоненты соответствуют расщепленной трижды вырожденной моде асимметричных колебаний, а линия при 776 cm^{-1} – невырожденной полносимметричной валентной моде. Группа линий при 575 плечо , 525 , 499 плечо и 446 cm^{-1} приписываются расщепленной трижды вырожденной моде деформационных колебаний кремнекислородных тетраэдров, а линии с максимумами интенсивностей при 362 и 307 cm^{-1} отвечают расщепленной дважды вырожденной моде деформационных колебаний тетраэдров [Накамото, 1991]. Слабоинтенсивные линии при 3674 и линия 3440 cm^{-1} и широкое слабоинтенсивное плечо около 3280 cm^{-1} указывают на наличие гидроксильных

Таблица 1. Рентгеновские порошковые данные ставролита

Изученный образец	ICDD № 00-041-1484			
$d/n, \text{\AA}$	I/I_0	$d/n, \text{\AA}$	I/I_0	$h k l$
8.34	470	8.299710	13	0 2 0
7.12	714	7.114890	16	1 1 0
4.42	32	4.431340	1	1 1 1
4.15	338	4.154350	23	0 4 0
3.93	60	3.937830	2	2 0 0
3.55	360	3.555950	16	2 2 0
3.240	70	3.225690	2	2 0 1
3.062	178	3.057780	7	1 5 0
3.023	309	3.012350	26	2 2 1
2.857	110	2.858000	10	2 4 0
2.831	219	2.829780	7	0 0 2
2.771	849	2.770010	77	0 6 0
2.693	842	2.693770	40	1 5 1
2.590	94	2.593090	3	3 1 0
2.549	256	2.549500	31	2 4 1
2.399	638	2.402440	48	1 3 2
2.371	838	2.371290	42	3 3 0
2.365	1000	2.356920	21	3 1 1
2.290	24	2.298430	9	2 0 2
2.262	66	2.265660	6	2 6 0
2.111	363	2.109590	18	1 7 1
2.059	29	2.012350	2	2 4 2
1.980	715	1.981510	53	0 6 2
1.967	777	1.968080	100	4 0 0
1.963	46	1.934400	2	3 5 1
1.779	90	1.777790	3	4 4 0
1.750	33	1.747090	3	2 8 1
1.714	71	1.713080	5	1 9 1
1.675	33	1.674300	6	0 8 2
1.663	94	1.665340	5	3 5 2
1.620	38	1.615550	4	4 0 2
1.608	97	1.606510	11	1 5 3
1.578	36	1.573930	2	2 4 3
1.567	33	1.567600	1	5 1 0
1.540	89	1.541680	6	2 8 2
1.519	212	1.516960	17	1 9 2
1.478	45	1.476910	3	2 10 1
1.451	47	1.450700	5	1 7 3
1.415	154	1.414060	15	0 0 4
1.396	124	1.395000	19	4 6 2
1.386	374	1.385340	9	0 12 0

групп, находящихся в разных кристаллографических позициях, из которых две последние участвуют в образовании водородных связей.

Полученный спектр инфракрасного поглощения (рис. 3) согласуется со спектром образца из района Штавица (Општина Прилеп, Македония), изученного в работе [Makreski et al., 2005]. В спектральном диапазоне 700–1100 cm^{-1} проявлена широкая интенсивная многокомпонентная полоса поглощения с максимумами поглощения около 1020 плечо, 964, 938 плечо и 848 cm^{-1} , которая приписывается валентным асимметричным колеба-

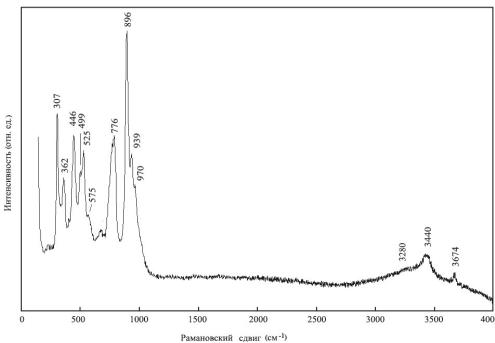


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния изученного ставролита.

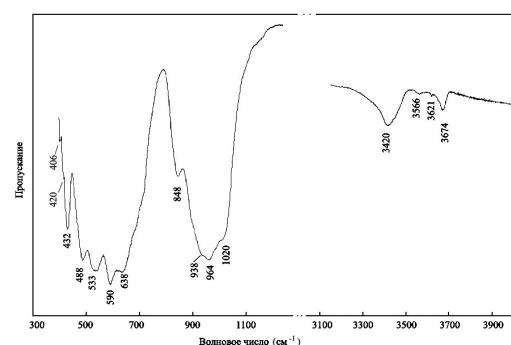


Рис. 3. Спектр инфракрасного поглощения изученного ставролита.

ниям связей Si–O в тетраэдрах; многокомпонентная широкая интенсивная полоса поглощения с максимумами при 638, 590, 533 и 488 cm^{-1} относится к асимметричным деформационным колебаниям кремнекислородных тетраэдров. В спектральной области ниже 450 cm^{-1} проявляются полосы поглощения, соответствующие трансляционным колебаниям катионов. В области больших волновых чисел в спектре зарегистрированы полосы поглощения, приписываемые гидроксильным группам, которые с разной заселенностью заполняют четыре различные кристаллографические позиции в Fe-Al-O-OH-монослое (некианитовый слой) и образуют водородные связи разной прочности: полоса поглощения средней интенсивности с максимумом около 3420 cm^{-1} приписывается валентным колебаниям гидроксильных групп, образующих наиболее сильную водородную связь; пара полос поглощения при 3621 и 3566 cm^{-1} , имеющих значительно меньшую интенсивность, относится к менее многочисленным гидроксильным группам, находящимся в двух разных позициях и образующим менее прочные водородные связи. Полоса с максимумом при 3674 cm^{-1} относится к

гидроксильным группам, менее всего вовлеченным в водородные связи, а интенсивность этой полосы поглощения указывает на то, что заселенность данной кристаллографической позиции имеет промежуточное значение по сравнению с заселеностями описанных выше позиций [Федькин, 1971; Griffen et al., 1982].

Мёссбауэровский спектр образца ставролита при комнатной температуре (рис. 4) состоит из двух линий сложной формы; ранее аналогичные спектры ставролита были зарегистрированы в работах [Alexander, 1989; Dyar et al., 1991; Koch-Müller et al., 1999; Вотяков и др., 2007]. Аппроксимация экспериментального спектра была проведена суперпозицией нескольких симметричных дублетов с постоянной минимальной шириной $FWHM = 0.23 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ при использовании результатов упомянутых выше работ и подхода Афанасьева–Чуева, изложенного в работе [Афанасьев, Чуев, 1995]. Увеличение числа дублетов продолжалось до тех пор, пока происходило улучшение критерия согласия Пирсона χ^2 . В результате такого подхода спектр был описан 11 дублетами с критерием Пирсона $\chi^2 = 1.38(6)$ (рис. 4) и квадрупольными расщеплениями дублетов, представленными в табл. 2. Описание одной позиции железа совокупностью нескольких дублетов обусловлено разным химическим составом второй и последующих координационных сфер железа, в которые могут входить Al, Cr, Fe³⁺, Mg, Mn²⁺, Ti, V, Vac [Hawthorne et al., 1993b; Вотяков и др., 2007], и, кроме того, возможными искажениями его координационного полиэдра, которые могут приводить к отличиям в заселенности орбиталей валентной оболочки атомов железа, что также влияет на квадрупольное расщепление. Значение критерия Пирсона $\chi^2 = 1.38(6)$ показывает хороший уровень аппроксимации экспериментального спектра моделью, соответствующей присутствию в изученном ставролите только закисного железа. Содержание железа в степени окисления +3, возможно, присутствующего в ми-

Таблица 2. Параметры модели мёссбауэровского спектра изученного ставролита

№ дублета	$^{RT}IS_{\alpha\text{-Fe}}$ ($\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$)	^{RT}QS ($\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$)	$FWHM$ ($\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$)	S (%)
1		3.0 (4)		1.2
2		2.9(2)		1.5
3		2.6(1)		6.0
4		2.51(4)		18.0
5		2.31(3)		21.7
6	0.97(1)	2.08(4)	0.23	13.2
7		1.83(6)	(фиксирован)	8.3
8		1.20(7)		7.1
9		1.51(7)		8.0
10		0.88(6)		6.0
11		0.59(8)		4.5
12	0.27(3)	1.16(4)		4.5

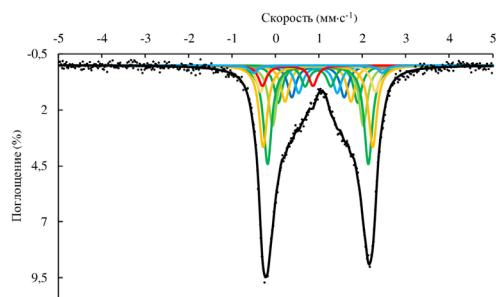


Рис. 4. Мёссбауэровский спектр изученного ставролита при комнатной температуре. Чёрными точками обозначены экспериментальные значения, линиями различных цветов показаны аппроксимирующие дублеты, чёрным цветом отмечена суммарная огибающая расчетного спектра.

нерале, может составлять несколько процентов. Оно может обуславливать лишь небольшую асимметрию линий дублета. Определить параметры соответствующей малоинтенсивной компоненты спектра на фоне основной компоненты затруднительно. На рис. 4 эта компонента представлена дополнительным дублетом красного цвета.

По шести результатам электронно-зондового анализа изученный ставролит состоит из следующих основных компонентов (мас. %): 14.44 FeO, 1.92 MgO, 54.46 Al₂O₃, 27.51 SiO₂, 0.53 TiO₂, $\Sigma = 98.86$. Химическая формула, рассчитанная с учетом результатов мёссбауэровской спектроскопии на сумму $2\text{Fe} + 9\text{Al} + 4\text{Si} = 15$ и 24 атома кислорода на формулу, имеет вид: $(\text{Fe}^{2+}_{1.69}\text{Mg}_{0.31})_{\Sigma 2.00}(\text{Al}_{8.86}\text{Mg}_{0.09}\text{Ti}_{0.05})_{\Sigma 9.00}(\text{Si}_{3.80}\text{Al}_{0.14})_{\Sigma 4.00}\text{O}_{22.82}(\text{OH})_{1.18}$.

Упрощенная кристаллохимическая формула изученного ставролита имеет вид $(\text{Fe}^{2+}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})_{\Sigma 2.0}(\text{Al}_{8.9}\text{Mg}_{0.1})_{\Sigma 9.0}(\text{Si}_{3.9}\text{Al}_{0.1})_{\Sigma 4.0}\text{O}_{22.8}(\text{OH})_{1.2}$.

На основании результатов проведенного калориметрического исследования рассчитана энталпия образования изученного ставролита по реакции (1) и уравнениям (2) и (3).

$$1.7\text{FeO} + 0.4\text{MgO} + 3.9\text{SiO}_2 + 0.4\text{Al}(\text{OH})_3 + 4.3\text{Al}_2\text{O}_3 = (\text{Fe}^{2+}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})(\text{Al}_{8.9}\text{Mg}_{0.1})(\text{Si}_{3.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{22.8}(\text{OH})_{1.2} \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{p-шиф1}}H^0(298.15 \text{ K}) = 1.7 \Delta H\text{FeO} + 0.4 \Delta H\text{MgO} + 3.9 \Delta H\text{SiO}_2 + 0.4 \Delta H\text{Al}(\text{OH})_3 + 4.3 \Delta H\text{Al}_2\text{O}_3 - \Delta H(\text{Fe}^{2+}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})(\text{Al}_{8.9}\text{Mg}_{0.1})(\text{Si}_{3.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{22.8}(\text{OH})_{1.2}, \quad (2)$$

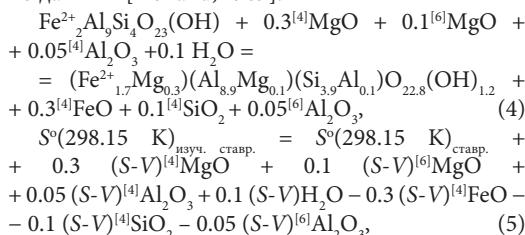
$$\Delta_f^{\text{H}}(298.15 \text{ K})_{\text{изуч.ставролит}} = \Delta_{\text{p-шиф1}}H^0(298.15 \text{ K}) + 1.7 \Delta_f^{\text{H}}(298.15 \text{ K})\text{FeO} + 0.4 \Delta_f^{\text{H}}(298.15 \text{ K})\text{MgO} + 3.9 \Delta_f^{\text{H}}(298.15 \text{ K})\text{SiO}_2 + 0.4 \Delta_f^{\text{H}}(298.15 \text{ K})\text{Al}(\text{OH})_3 + 4.3 \Delta_f^{\text{H}}(298.15 \text{ K})\text{Al}_2\text{O}_3, \quad (3)$$

где ΔH – термохимические данные для составляющих минерал оксидов и гидроксида алюминия (табл. 3), $\Delta_f^{\text{H}}(298.15 \text{ K})$ – справочные данные по энталпии их образования из элементов (табл. 3).

По реакциям и уравнениям, аналогичным (1), (2) и (3), было рассчитано значение $\Delta_f^{\text{H}}(298.15 \text{ K})$ ставролита идеализированного

состава $\text{Fe}^{2+} \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{23}(\text{OH})$. В расчете использована экспериментальная величина по растворению природного образца, пересчитанная на молекулярную массу минерала идеализированного состава ($M = 851.87$ г/моль). Полученные значения $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ приведены в табл. 4.

Значение стандартной энтропии изученного ставролита (табл. 4) была рассчитано с использованием величины $S^\circ(298.15 \text{ K}) = 492.5 \pm 2.0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ ставролита идеализированного состава, полученной из результатов измерения низкотемпературной теплоемкости [Hemingway, Robie, 1984] и рекомендованной для ставролита в справочном издании [Robie, Hemingway, 1995]. Расчеты выполнены по аддитивной схеме по реакции (4) и уравнению (5) при допущении, что ΔS° реакции (4) ~ 0 , с использованием значений энтропийных вкладов ($S-V$) для оксидов с учетом координации соответствующих катионов в структуре минерала по данным [Holland, 1989].



где в квадратных скобках приведены координационные числа катионов в структуре ставролита, значения ($S-V$) для оксидов заимствованы из [Holland, 1989]. Величины $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$ (табл. 3) были получены с использованием значений $S^\circ(298.15 \text{ K})$ минералов и элементов, входящих в их состав, по данным [Robie, Hemingway, 1995]. Рассчитанные значения $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$ также приведены в табл. 4.

Полученное нами значение энергии Гиббса образования из элементов ставролита иде-

ализированного состава $\text{Fe}_2 \text{Al}_9 \text{Si}_4 \text{O}_{23}(\text{OH})$ (-11222 ± 12 кДж/моль) согласуется в пределах погрешности нашего эксперимента с величиной $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -11215.6$ кДж/моль, оцененной в работе [Valero et al., 2012], и незначительно с учетом погрешностей отличается (на $\sim 0.04\%$) от величины $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = -11249.4 \pm 10$ кДж/моль, рассчитанной на основании приведенных в работе [Holdaway et al., 1995] данных по энталпии образования из элементов и стандартной энтропии

Таблица 3. Термохимические данные (кДж/моль), использованные в расчетах энталпии образования ставролита из элементов

Компонент	ΔH	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})^a$
FeO(к.)	-60.5 ± 2.4^b	272.0 ± 2.1
MgO(периклаз)	36.38 ± 0.59^b	601.6 ± 0.3
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59^b	1675.7 ± 1.3
SiO ₂ (кварц)	39.43 ± 0.2^b	910.7 ± 1.0
Al(OH) ₃ (гидросит)	172.6 ± 1.9^c	1293.1 ± 1.2

Примечания.

^aСправочные данные [Robie, Hemingway, 1995].

^b $\Delta H = [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{окисн}} H^\circ(973 \text{ K}) + \Delta_{\text{расч}} H^\circ(973 \text{ K})]$, рассчитано в [Огородова и др., 2005] с использованием данных по приращению энталпии [$H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15)$] FeO (к.) и энталпиям образования FeO(к.) и Fe₂O₃ (гематит) при 973 К [Robie, Hemingway, 1995], а также энталпии растворения Fe₂O₃ (гематит) при 973 К [Киселева, 1976].

^c $\Delta H = [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{расч}} H^\circ(973 \text{ K})]$, рассчитано с использованием справочных данных по [$H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15)$] [Robie, Hemingway, 1995] и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{расч}} H^\circ(973 \text{ K})$:

^b[Navrotsky, Coons, 1976],

^c[Ogorodova et al., 2003], ^a [Киселева и др., 1979].

^bПо данным [Огородова и др. 2011].

Таблица 4. Термодинамические свойства ставролита, полученные в настоящей работе^a

Состав ставролита	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})^b$, кДж/моль	$S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(моль \cdot К)	$-\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})^c$, Дж/(моль \cdot К)	$-\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})^d$, кДж/моль
$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.4}) (\text{Al}_{0.8}^{1.6} \text{Fe}^{3+}_{0.1} \text{Ti}_{0.1}) (\text{Si}_{3.9}^{3.9} \text{Al}_{0.1}^{0.1}) \text{O}_{23}(\text{OH})$	11998 ± 11	489.8 ± 2.1^e	2437.6 ± 2.2	11271 ± 11
$\text{Fe}^{2+} \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{23}(\text{OH})$	11943 ± 12	492.5 ± 2.0^e	2418.8 ± 2.2	11222 ± 12

Примечания.

^aПогрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок.

^bПолучено в настоящей работе методом калориметрии растворения.

^cРассчитано с использованием данных по $S^\circ(298.15 \text{ K})$ элементов, входящих в состав минералов [Robie, Hemingway, 1995].

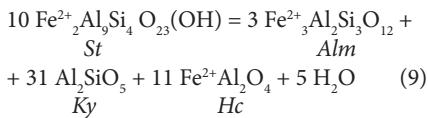
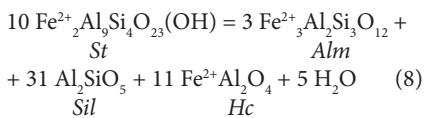
^dРассчитано по формуле $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ$.

^eОценено в настоящей работе с использованием данных по $S^\circ(298.15 \text{ K})$ ставролита [Robie et al., 1988].

^cПо данным [Hemingway, Robie, 1984; Robie, Hemingway, 1995].

ставролита. Определенная нами величина энталпии образования из элементов ставролита состава $\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{23}(\text{OH})$ $\Delta_f^{\text{H}}(298.15 \text{ K}) = -11943 \pm 12 \text{ кДж/моль}$ – отличается от рассчитанного из равновесий в работе [Holdaway et al., 1995] значениями ($-11980.5 \pm 10 \text{ кДж/моль}$) с учетом приведенных погрешностей на 15 кДж/моль (на $\sim 0.1\%$). Сопоставление полученных нами результатов с приведенными в [Holland, Powell, 2011] значениями энталпии и энергии Гиббса образования ставролита не представляется возможным, поскольку расчет этими авторами был проведен на другую формулу ставролита – $\text{Fe}^{2+}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_{7.5}\text{O}_{44}(\text{OH})_4$, значительно отличающуюся от формулы, рекомендованной Международной минералогической ассоциацией и использованной нами.

Полученные в настоящей работе новые термодинамические данные для ставролита (табл. 4) могут быть рекомендованы для внесения в базу термодинамических констант минералов, необходимых для термодинамического моделирования процессов минералообразования и расчета полей стабильности как собственно ставролита, так и минеральных ассоциаций с его участием. Рассчитано поле стабильности ставролита (рис. 5), согласно реакциям (8) и (9) при температурах от 550 до 700 °C с использованием данных табл. 5.



Поле стабильности ставролита, с одной стороны, с ростом давления ограничено реакцией его разложения с образованием ассоциации альмандин, кварца, герцинита с кианитом по реакции (9), с другой стороны, при более низком давлении с ростом температуры ставролит разлагается с образованием ассоциации альмандина, кварца, герцинита с силлиманитом по реакции (8).

Заключение

1. Проведено комплексное физико-химическое исследование ставролита из ставролит-альмандин-мусковитовых сланцев Патомского нагорья Мамско-Чуйского района (Иркутская область) методами порошковой рентгенографии, электронно-зондового микронализма, ИК-, КР- и мёссбаузровской спектроскопии.

2. Методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения определена энталпия

Таблица 5. Термодинамические данные (при $T = 298.15 \text{ K}$), использованные в расчетах равновесий с участием ставролита

Минерал ^a	V^0 , см ³ /моль	S^0 , Дж/(моль·К)	$-\Delta_f^{\text{H}}$, кДж/моль
Альмандин (<i>Alm</i>) $\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	115.32 ^b	$342.6 \pm 1.4^{\text{c}}$	$5264.7 \pm 3.0^{\text{c}}$
Ставролит (<i>St</i>) $\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{23}(\text{OH})$	222.95 ^b	$492.5 \pm 2.0^{\text{c}}$	$11943 \pm 12^{\text{b}}$
Силлиманит (<i>Sil</i>) Al_2SiO_5	49.86 ^b	$95.4 \pm 0.5^{\text{c}}$	$2586.1 \pm 2.0^{\text{c}}$
Кианит (<i>Ky</i>) Al_2SiO_5	44.15 ^b	$82.8 \pm 0.5^{\text{c}}$	$2593 \pm 2.0^{\text{c}}$
Герцинит (<i>Hc</i>) $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$	40.75 ^b	$117.0 \pm 3.0^{\text{c}}$	$1950.5 \pm 8.5^{\text{c}}$
Кварц (<i>Qz</i>) SiO_2	22.69 ^b	$41.5 \pm 0.1^{\text{c}}$	$910.7 \pm 1.0^{\text{c}}$
Гидроксид железа (ж.) $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	18.07 ^b	$70.0 \pm 0.1^{\text{c}}$	$285.8 \pm 0.1^{\text{c}}$

Примечания.

^aЛатинские символы названий минералов приведены в соответствии с [Warr, 2021].

^bПо справочным данным [Robie, Hemingway, 1995].

^cРассчитано по данным [Robie, Hemingway, 1995], исходя из идеального характера твердого раствора пироп – альмандин.

^dПолучено в настоящей работе.

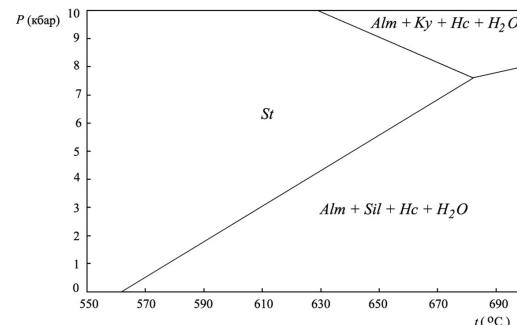


Рис. 5. Поле стабильности ставролита. Равновесия минеральных ассоциаций построены по реакциям (8) – (9). *St* – ставролит, *Qz* – кварц, *Alm* – альмандин, *Ky* – кианит, *Sil* – силлиманит, *Hc* – герцинит.

образования из элементов изученного ставролита, оценено значение его стандартной энтропии и рассчитана величина энергии Гиббса образования, рассчитаны термодинамические константы для ставролита идеализированного состава.

3. Рассчитано поле стабильности ставролита на основании полученных термодинамических данных в интервале температуры 550–700 °C и давления до 10 кбар.

Финансирование

Работа выполнена по госбюджетным темам: «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения», номер ЦИТИС 121061600049-4; «Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии», номер ЦИТИС АААА-А16-116033010121-7; «Видовое и химическое разнообразие минералов и их парагенезисов в земных объектах и в метеоритном веществе», № FMWF-2025-0003.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова В.О. Япсакурту за помощь в проведении электронно-зондовых анализов исследуемого минерала.

Список литературы:

- Афанасьев А.М., Чуев М.А. Дискретные версии мессбауэровских спектров // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1995. Т. 107. №. 3. С. 989–995.
- Борисова Е.Б. Ставролит: Р–Т–Х условия и закономерности образования (на примере Северного Приладожья и других регионов мира) // Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Санкт-Петербург. СПбУ. 2024. 136 с.
- Борисова Е.Б., Балтыбаев Ш.К., Коннолли Дж. Ставролитсодержащие метабазиты: Р–Т–Х условия образования и соотношение петротеневых компонентов в них как критерий появления ставролита // Петрология. 2023. Т. 31. № 1. С. 29–48.
- Валиев Ю.А., Ибрахим А., Мирзоев Б.М. Минералы Западного Памира – новый вид сырья для производства алюминия // Горный журнал. 2008. № 11. С. 28–31.
- Вотяков С.Л., Суетин В.П., Миронов А.Б. Особенности изоморфизма ионов железа в природном ставролите и амфиболе по данным мессбауэровской спектроскопии // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 104. № 4. С. 440–448.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1000 000 (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист О-49. ФГБУ «ВСЕГЕИ» ФГУНПГП Иркутскгеофизика. 2010. Под редакцией Митрофанова Г.Л.
- Киселева И.А. Термодинамические свойства и устойчивость пиропа // Геохимия. 1976. № 6. С. 845–854.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. Термохимическое исследование системы CaO–MgO–SiO₂ // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811–1825.
- Кривонос Л.П., Панов Б.С., Полуновский Р.М. Новая сырьевая база ставролита на Украине // Разведка и охрана недр. 1987. № 12. С. 28–30.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: «Мир». 1991. 505 с.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В. Термодинамические свойства биотита // Журнал физической химии. 2005. № 9. С. 1569–1572.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Шургина Т.Н. Энталпия образования природных аннита и биотита // Геохимия. 2009. № 1. С. 109–112.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридовон Э.М. Калориметрическое определение энталпии образования пирофилита // Журнал физической химии. 2011. № 9. С. 1609–1611.
- Панов Ю.Б., Петрова А.А. Осиценковское месторождение ставролита и перспективы его освоения // Инновационные перспективы Донбасса // Материалы международной научно-практической конференции. ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет» (ДонНТУ). 2015. С. 58–61.
- Пен Венчи, Лю Гаокуй Инфракрасные спектры минералов. Пекин: Наука. 1982. 473 с.
- Перчук Л.Л. Ставролит-гранатовый термометр // Доклады Академии Наук СССР. 1969. Т. 186. № 6. С. 1405–1407.
- Перчук Л.Л. Равновесия породобразующих минералов. М.: Наука. 1970. 320 с.
- Перчук А.Л., Сафонов О.Г., Сазонова Л.В., Тихомиров П.Л., Плечов П.Ю., Шур М.Ю. Основы петрологии магматических и метаморфических процессов. М.: КДУ, Университетская книга. 2015. 472 с.
- Федькин В.В. Ставролит: состав, свойства, парагенезисы и условия образования // Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Черноголовка. 1971. 209 с.
- Федькин В.В. Ставролит. М.: Наука. 1975. 272 с.
- Федькин В.В., Аранович Л.Я. Новая термодинамическая модель ставролит-гранатового геотермометра // Доклады Академии Наук СССР. 1989. Т.308. № 6. Р. 1446–1450.
- Alexander V.D. Iron distribution in staurolite at room and low temperatures // American Mineralogist. 1989. Vol.74. P. 610–619.
- Ashworth J.R. Staurolite at anomalously high grade // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1975. Vol. 53. P. 281–291.
- Ballèvre M., Pinardon J.L., Kiénat J.R., Vuichard J.P. Reversal of Fe–Mg partitioning between garnet and staurolite in eclogite-facies metapelites from the Champtoceaux nappe (Brittany, France) // Journal of Petrology. 1989. Vol. 30. P. 1321–1349.
- Bancroft G.M., Maddock A.G., Burns R.G. Applications of Mössbauer effect to silicate mineralogy. I. Iron silicates of known crystal structures // Geochimica et Cosmochimica

- Acta. 1967. Vol. 31. P. 2219–2246.
- Caucia F., Callegari A., Oberti R., Ungaretti L., Hawthorne F.C.* Structural aspects of oxidation-dehydrogenation in staurolite // Canadian Mineralogist. 1994. Vol. 32. P. 477–489.
- Chopin C., Goffe B., Ungaretti L., Oberti R.* Magnesian staurolite and zinc-staurolite: mineral description with a petrogenetic and crystal-chemical update // European Journal of Mineralogy. 2003. Vol. 15. P. 167–176.
- Chukanov N.V.* Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer Verlag GmbH, Dordrecht-Heidelberg–New York–London, 2014. 1726 p.
- Dickson B.L., Smith G.* Low-temperature optical absorption and Mössbauer spectra of staurolite and spinel // Canadian Mineralogist. 1976. Vol. 14. P. 206–215.
- Dowty E.* Site distribution of iron in staurolite // Earth and planetary science letters. 1972. Vol. 15. P. 72–74.
- Dutrow B.I., Holdaway M.J.* Experimental determination of the upper thermal stability of Fe-staurolite + quartz at medium pressures // Journal of Petrology. 1989. Vol. 30. P. 239–248.
- Dyar M.D., Perry C.L., Rebbert C.R., Dutrow B.L., Holdaway M.J., Lang H.M.* Mössbauer spectroscopy of synthetic and naturally occurring staurolite // American Mineralogist. 1991. Vol. 76. P. 27–41.
- Enami M., Zang Q.* Magnesian staurolite in garnet-Crtnndum rocks and eclogite from the Donghai district, Jiangsu Province, Eas China // American Mineralogist. 1988. Vol. 73. P. 48–58.
- Fed'kin V.V., Yakovleva L.Yu.* Staurolite-garnet exchange equilibrium: experiment, calculation, application // Experiment in Geosciences. 1993. Vol. 2. № 2. P. 1–11.
- Fockenberg T.* Synthesis and chemical variability of Mg-staurolite in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ as a function of water pressure // European Journal of Mineralogy. 1995. Vol. 7. P. 1373–1380.
- Ganguly J.* Staurolite stability and related parageneses: theory, experiments, and applications // Journal of Petrology. 1972. Vol. 13. Part 62. P. 335–365.
- Griffen D.T., Ribbe P.H.* The crystal chemistry of staurolite // American Journal of Science. 1973. Vol. 273-A. P.479–495.
- Griffen D.T., Gosney T.C., Phillips Wm.R.* The chemical formula of natural staurolite // American Mineralogist. 1982. Vol. 67. P. 292–297.
- Hanisch K.* Zur Kenntnis der von Staurolith // Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte. 1966. S. 362–366.
- Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R., Caucia F., Callegari A.* The crystal chemistry of staurolite. I. Crystalstructure and site populations // Canadian Mineralogist. 1993a. Vol.31. P. 551–582.
- Hawthorne F.C., Oberti R., Ungaretti L., Caucia F., Callegari A.* The crystal chemistry of staurolite. III. Local order and chemical composition // Canadian Mineralogist. 1993b. Vol.31. P. 597–616.
- Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R., Caucia F., Callegari A.* Crystal-structure refinement of hydrogen-rich staurolite // Canadian Mineralogist. 1994. Vol.32. P. 491–495.
- Hemingway B., Robie R.* Heat capacity and thermodynamic functions for gehlenite and staurolite: with comments on the Schottky anomaly in the heat capacity of staurolite // American Mineralogist. 1984. Vol. 69. P. 307–318.
- Holdaway M.J., Dutrow B.L., Shore P.* A model for the crystal chemistry of staurolite // American Mineralogist. 1986. Vol. 71. P. 1142–1159.
- Holdaway M.J., Mukhopadhyay B., Dyar M.D., Dutrow B.L., Rumble III D., Grambling J.A.* A new perspective on staurolite crystal chemistry: Use of stoichiometric and chemical end-members for a mole fraction model // American Mineralogist. 1991. Vol. 76. P. 1910–1919.
- Holdaway M.J., Mukhopadhyay B., Dutrow B.L.* Thermodynamic properties of stoichiometric staurolite $H_2Fe_4Al_{18}Si_8O_{48}$ and $H_6Fe_2Al_{18}Si_8O_{48}$ // American Mineralogist. 1995. Vol. 80. P. 520–533.
- Holland T. J. B.* Dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: A review and a predictive model // American Mineralogist. 1989. Vol. 74. P. 5–13.
- Holland T.J.B., Powell R.* An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // Journal of Metamorphic Geology. 2011. Vol. 29. P. 333–383.
- Hoschek G.* The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks // Contributions to Minerals and Petrology. 1969. Vol. 22. № 3. P. 208–232.
- Karabinos P.* Garnet and staurolite producing reactions in a chlorite-chloritoid schist // Contributions to Minerals and Petrology. 1985. Vol. 90. P. 262–275.
- Koch-Müller M.* Experimentally determined Fe-Mg exchange between synthetic staurolite and garnet in the system $MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ // Lithos. 1997. Vol. 41. P. 185–212.
- Koch-Müller M., Abs-Wurmbach I., Bubenik W.* Intracrystalline fractionation of Fe in synthetic (Fe, Mg, Zn) bearing staurolite: a Mössbauer spectroscopic study // Physics and Chemistry of minerals. 1999. Vol. 26. P. 312–321.
- Lonker S.W.* The hydroxyl content of staurolite // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1983. Vol. 84. P. 36–42.
- Makreski P., Jovanovski G., Stojančeska S.* Minerals from Macedonia XIII: Vibrational spectra of some commonly appearing nesosilicate minerals // Journal of Molecular Structure. 2005. Vol. 744–747. P. 79–92.
- Moenck H.* Mineralspektren. Berlin: Akademie-Verlag. 1962. 543 p.
- Náráry-Szabó I., Sasvári K.* On the structure of staurolite $HFe_2Al_9Si_4O_{24}$ // Acta Crystallographica. 1958. Vol. 11. P. 862–865.
- Navrotsky A., Coons W.E.* Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1976. Vol. 40. P. 1281–1290.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A.* Thermochemical study of natural pollucite // Thermochemistry Acta. 2003. Vol. 403. P. 251–256.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Peretyazhko I.S.* Thermodynamics of natural tourmalines – dravite and schorl // Thermochemistry Acta. 2012. Vol. 539. P. 1–5.
- Ogorodova L., Vigasina M., Melchakova L., Rusakov V., Kosova D., Ksenofontov D., Bryzgalov I.* Enthalpy of formation of natural hydrous iron phosphate: vivianite // Journal of Chemical Thermodynamics. 2017. Vol. 110. P. 193–200.
- Rao B., Johannes W.* Further data on the stability of staurolite + quartz // Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte. 1979. Vol. 10. S. 437–447.
- Richardson S. W.* Staurolite stability in a part of the system Fe-Al-Si-O-H // Journal of Petrology. 1968. Vol. 9. P. 467–488.
- Robie R.A., Hemingway B.S.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar

(10^5 pascals) pressure and at higher temperatures // *US Geol. Surv. Bull.* 1995. № 2131. 456 p.

Smith J.V. The crystal structure of staurolite // *American Mineralogist*. 1968. Vol. 53. P. 1139–1155.

Schreyer W., Horrocks P.C., Abraham K. High-magnesium staurolite in a sapphirinegarnet rock from the Limpopo Belt, Southern Africa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1984. Vol. 86. P. 200–207.

Takéuchi Y., Aikawa N., Yamamoto T. The hydrogen locations and chemical composition of staurolite // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1972. Bd. 135. S. 1–22.

Tsujimori T., Liou J.G. Metamorphic evolution of kyanite-staurolite-bearing epidoteamphibolite from the Early Palaeozoic Oeyama belt, SW Japan // *Journal of Metamorphic Geology*. 2004. Vol. 22. P. 301–313.

Valero A., Valero A., Viellard P. The thermodynamic

properties of upper continental crust^Δ Exergy, Gibbs free energy and enthalpy // *Energy*. 2012. Vol. 41. P. 121–127.

Ugwuonah E.N., Tsumogae T., Obiora S.Ch. Metamorphic P-T evolution of garnetsstaurolite-biotite pelitic schist and amphibolite from Keffi, north-central Nigeria: Geothermobarometry, mineral equilibrium modeling and P-T path // *Journal of African Earth Sciences*. 2017. Vol. 129. P. 1–16.

Ward C.M. Magnesium staurolite and green chromian staurolite from Fiordland, New Zealand // *American Mineralogist*. 1984. Vol. 69. P. 531–540.

Warr L.N. IMA–CNMNC approved mineral symbols // *Mineralogical Magazine*. 2021. Vol. 85. P. 291–320.