

Oxydation expérimentale de Fe-tourmalines et corrélation avec une déprotonation des groupes hydroxyle

Yves Fuchs^{a,*}, Martine Lagache^b, Jorge Linares^c

^a Laboratoire de minéralogie–cristallographie de Paris, UMR 7590 du CNRS, case 115, université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

^b Laboratoire de géologie, ENS, 24, rue Lhomond, 75005 Paris, France

^c Laboratoire de magnétisme et d'optique de Versailles, université de Versailles–Saint-Quentin, av. des États-Unis, 78000 Versailles, France

Reçu le 31 mai 2001 ; accepté le 19 décembre 2001

Présenté par Zdenek Johan

Abstract – Annealing in oxidising conditions of Fe-tourmalines and correlated deprotonation of OH groups. Annealing at $400 \leq T \leq 600$ °C ($40 \leq P \leq 60$ MPa and HM buffer-controlled $f(\text{O}_2)$) of tourmalines synthesised at the same T and P with NNO buffer induces an oxidation of Fe^{2+} into Fe^{3+} in some Y sites only (Mössbauer Spectroscopy data). Annealing in the same conditions of natural tourmalines is consistent with these results. FTIR spectroscopy shows that oxidation of Fe^{2+} into Fe^{3+} is charge-balanced by deprotonation of the external $\text{OH}_{(3)}$ groups. **To cite this article:** Y. Fuchs et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 245–249. © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

tourmaline / oxidation / Mössbauer / FTIR

Résumé – Le chauffage à $400 \leq T \leq 600$ °C ($40 \leq P \leq 60$ MPa et $f(\text{O}_2)$ contrôlée par un tampon HM) de tourmalines synthétisées aux mêmes températures, avec des tampons NNO, se traduit par une oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} dans certains sites Y seulement (résultats de spectroscopie Mössbauer). L'oxydation dans les mêmes conditions de tourmalines naturelles confirme cette observation. La spectroscopie FTIR indique que l'oxydation est compensée en termes de charges par une déprotonation des OH externes ($\text{OH}_{(3)}$). **Pour citer cet article :** Y. Fuchs et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 245–249. © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

tourmaline / oxydation / Mössbauer / spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Abridged version

1. Introduction

Tourmaline group structure is known [1, 3–5, 18, 19]. Its structural formula is: $\text{XY}_3\text{Z}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{(3)} \cdot (\text{OH}, \text{F})_{(1)}$, with alkaline cations or vacancies in the X site, Mg, Mn, Li, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti, Al as the most common cations in the octahedral Y site and Al et Fe^{3+} in the more distorted other octahedral site Z. Other cations like Mg [12, 13] and/or Fe^{2+} [7] could possibly be present in Z.

Three OH groups are linked with two cations in Z and one cation in Y and called external hydroxyl groups ($\text{OH}_{(3)}$); one F or OH group ($\text{OH}_{(1)}$) called internal

hydroxyl group is linked with the three cations in the Y site, facing the X site.

Former studies using visible spectroscopy and Mössbauer effect spectroscopy allowed to precise the Fe valence and the attribution of Fe^{2+} and Fe^{3+} to the different sites. Intervalent Charge Transfer $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ (IVCT) and Metal–Metal Charge Transfer (IMMT) were evidenced [9, 12, 14–16, 20].

2. Mössbauer spectrometry

Six doublets were found (Table 1). All authors accept attributions of doublets 1, 2, 4, 5 and 6, whereas that of the doublet 3 is still discussed (Table 1). Synthetic

* Correspondance et tirés à part.

Adresse e-mail : fuchs@lmcp.jussieu.fr (Y. Fuchs).

tourmalines (Table 2) were produced under hydrothermal conditions [8] with P , T and $f(\text{O}_2)$ controlled values [9]. Two samples synthesised in NNO buffered conditions at 400 °C and 40 MPa ($f(\text{O}_2) = -28.2$) and 600 °C, 60 MPa ($f(\text{O}_2) = -19.6$) were annealed during 20 days at the same temperatures and pressures in sealed gold capsules with $f(\text{O}_2)$ buffered by HM ($f(\text{O}_2) = -22.8$ at 400 °C and -14.2 at 600 °C). The Mössbauer spectra of the annealed tourmalines show a strong increase of the Fe^{3+} content, which remains lower than that of tourmalines synthesised directly in HM buffered conditions at the same temperatures (Table 3).

The selected synthetic tourmalines show only doublets 1 and 2, corresponding to Fe^{2+} and Fe^{3+} in the Y site. Natural tourmaline TC, LH12 (Table 4) [8] with Fe^{2+} and Fe^{3+} in the Y site, IVCT and Fe^{2+} in the discussed site (see above) were annealed during 21 days at 500 °C and 50 MPa. The samples were analysed using Mössbauer spectrometry (Table 5). In the LH12 sample, where only Fe^{2+} was present, limited quantities of Fe^{3+} and IVCT appear in the Y site. The Fe^{2+} discussed site remains unchanged. In the TC sample, the amount of Fe^{2+} in the Y site remains unchanged regarding the precision of Mössbauer fitting, but the amount of Fe^{3+} increases (+9.9%) and IVCT decreases of about the same amount, whereas the percentage corresponding to the doublet 3 site remains the same.

1. Introduction

Les éléments de base de la structure des tourmalines ont été fixés depuis les années cinquante [1, 3–5] et repris récemment [18, 19].

La formule structurale des minéraux du groupe de la tourmaline s'écrit $\text{XY}_3\text{Z}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{(3)} \cdot (\text{OH}, \text{F})_{(1)}$. Le site X est occupé par des cations alcalins (Na, Ca, K) ou peut rester vacant. Les cations les plus fréquents en site octaédrique Y sont Mg, Mn, Li, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti, Al et en site octaédrique Z, Al et Fe^{3+} .

Trois groupements hydroxyles externes ($\text{OH}_{(3)}$) sont liés à deux cations en Z et un cation en Y. Le groupement hydroxyle interne ($\text{OH}_{(1)}$) est lié à trois cations en site Y, faisant face au site X. F peut se substituer à ($\text{OH}_{(1)}$).

La possibilité que des cations autres que Al et Fe^{3+} puissent être présents en site Z a été évoquée pour Mg [12, 13] et pour Fe^{2+} [7].

La spectroscopie optique et la spectroscopie à effet Mössbauer des tourmalines ont permis de déterminer la valence du fer dans les différents sites et de reconnaître des états de transfert de charge $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ (Intervalent Charge Transfer = IVCT) ou $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{R}^{3+}$ (Intervalent Metal–Metal Transfer = IMMT) [9, 12, 14–17, 20].

3. Infrared spectrometry

FTIR spectra were performed on LH12 and TC samples before and after annealing. Important variations can be observed within the 3800–3400 cm^{-1} domain, which corresponds to the OH bond stretching. The absorption peaks areas at wavenumbers lower than 3600 cm^{-1} diminish drastically with respect to those at wavenumbers higher than 3600 cm^{-1} (Fig. 1). On the basis of the classical attributions [11], we can conclude that an important part of the external $\text{OH}_{(3)}$ groups were deprotonated during the annealing of the samples.

The well-defined absorption peaks at 3545 and 3469 cm^{-1} in natural LH12 samples, representing respectively the stretching of $\text{OH}_{(3)}$ hydroxyl group bonding with 2 Al, 1 Fe^{2+} and 3 Al environments, vanishes in annealed samples, whereas a broad peak develops at 3447 cm^{-1} . In the domain above 3600 cm^{-1} , drastic changes appear (Fig. 1) that are related with an increase of Fe^{3+} cations in the Y site. For example, the 3633 cm^{-1} band $3 \text{Fe}^{2+} - \text{OH}_{(1)} \rightarrow$ is shifted to 3620 cm^{-1} $2 \text{Fe}^{2+} 1 \text{Fe}^{3+} - \text{OH}_{(1)} \rightarrow$ (Fig. 1).

Quantitatively, the absorption bands corresponding to the stretching vibrations of the three external $\text{OH}_{(3)}$ decrease relatively to those of the internal OH. Deprotonation of the external $\text{OH}_{(3)}$ is thought to represent charge compensation to the oxidation of divalent Fe in the Y site [6].

2. Spectroscopie à effet Mössbauer

Les mesures par spectroscopie à effet Mössbauer ont été réalisées à l'ambiante, en utilisant 200 mg de poudre, enveloppée dans une feuille d'aluminium sans fer. Les spectres ont été obtenus avec l'absorbant orienté à 54° du vecteur k (angle magique) pour éviter les effets de texture. Les spectres ont été enregistrés par système multicanaux (512) à mode d'accélération constante, utilisant une source de ^{57}Co dans une matrice de Rh.

Six types de doublets ont été mis en évidence. L'attribution des doublets (1), (2), (4), (5) et (6) est acceptée par tous les auteurs, l'attribution du (3) restant discutée (Tableau 1).

Des tourmalines ont été obtenues par synthèse hydrothermale, suivant un procédé mis au point par les auteurs [8] dans des conditions de P , T et $f(\text{O}_2)$ contrôlées [10]. Deux échantillons B26 et B33 ont été synthétisés, en présence d'un tampon solide NNO, à des températures de 400 °C ($P = 40$ MPa, $f(\text{O}_2) = -28.2$) et de 600 °C ($P = 60$ MPa, $f(\text{O}_2) = -19.6$). Leur composition est donnée dans le Tableau 2. Ils ne présentent que les doublets Y1 et Y2 pour Fe^{2+} . On a procédé ultérieurement à leur recuit durant 20 jours aux mêmes températures et pressions,

Tableau 1. Domaines des doublets observés en spectroscopie à effet Mössbauer des tourmalines et attributions (δ = déplacement isomérique, Δ = éclatement quadripolaire).

Table 1. Domains and assignment of the doublets observed in Mössbauer effect spectroscopy of tourmalines (δ = isomer shift, Δ = quadrupole splitting).

	Doublet 1	Doublet 2	Doublet 3	Doublet 4	Doublet 5	Doublet 6
δ	1,07–1,21	1,08–1,20	1,04–1,21	0,52–0,95	0,34–0,60	0,40–0,45
Δ	2,41–2,72	1,99–2,52	1,55–2,00	1,01–1,52	0,62–0,86	1,00–1,06
Attribution	Fe ²⁺ en Y dit Y1	Fe ²⁺ en Y dit Y2	Fe ²⁺ en ?	IVCT	Fe ³⁺ en Y	Fe ³⁺ en Z

Tableau 2. Analyse au MET des tourmalines de synthèse B26 et B33 en poids d'oxydes.

Table 2. TEM analyses of the synthetic tourmalines B26 and B33 (oxide weight).

	Nombre de points analysés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
B26	7	38,90	27,05	28,00	5,67	1,86	0,37
B33	6	38,51	29,03	24,72	6,44	1,38	0,36

Tableau 3. Teneur en Fe³⁺ avant et après chauffage dans des conditions de $f(O_2)$ contrôlées.

Table 3. Fe³⁺ content before and after annealing in $f(O_2)$ buffered conditions.

	Synthèse avec tampon NNO	Chauffage avec tampon HM	Variation du rapport Fe ³⁺ /Fe _{total}	Synthèse avec tampon HM
log $f(O_2)$ à 400 °C	–28,2	–22,8		–22,8
% Fe ³⁺	35,6	38,7	↑ +3,1	48,0
Log f_{O_2} 600 °C	–19,6	–14,2		–14,2
% Fe ³⁺	35,5	45,6	↑ +11,1	76,6

Tableau 4. Nombre de cations par unité structurale des tourmalines naturelles LH12 et TC sur la base des résultats analytiques par microsonde électronique et spectrométrie à effet Mössbauer. Les autres éléments ne sont pas présents en quantité suffisante pour pouvoir être analysés.

Table 4. Number of atoms per formula unit (apfu) based on microprobe and Mössbauer effect spectrometry data in natural tourmalines LH12 and TC. Other elements are below the detection limit.

	Nombre d'analyses*	Si	Al	Ti	Fe ²⁺	Fe ^{IVCT}	Fe ³⁺	Mg	Ca	Na	K
LH12	18	5,96	7,28	0,01	1,48	0,00	0,00	0,05	0,00	0,18	0,00
TC	10	6,00	5,94	0,04	0,82	0,38	0,55	1,12	0,02	0,83	0,01

* Nombre de points analysés à la microsonde électronique / number of electronic microprobe-analysed points.

en présence d'un tampon solide HM et donc dans des conditions de $f(O_2)$ plus élevées (–22,8 et –14,2 respectivement à 400 et 600 °C).

Les tourmalines ainsi modifiées ont été étudiées par spectroscopie à effet Mössbauer et les résultats comparés à ceux obtenus sur les tourmalines initiales.

On constate une augmentation notable de la teneur en Fe³⁺, sans que celle-ci égale les teneurs observées lors d'une synthèse directe en présence de HM. L'augmentation du rapport Fe³⁺/Fe_{total} représente environ 25% de la différence entre les échantillons directement synthétisés avec des tampons NNO et HM (Tableau 3).

On a renouvelé l'expérience avec des tourmalines présentant à la fois les doublets Y1, Y2 et le doublet d'attribution discutée (3). Les échantillons de tourmaline naturelle du système hydrothermal de Lincoln

Hill (Nevada) (références TC et LH12) ont été préalablement étudiés par analyse à la microsonde, spectroscopie Mössbauer et FTIR. Les résultats analytiques (Tableau 4) et les spectres ont fait l'objet d'une publication [9]. Le choix de ces échantillons a été motivé par les rapports particuliers Fe²⁺/Fe³⁺ et leur distribution dans les différents sites (Tableau 4). Dans l'échantillon LH12, tout le fer est à l'état de Fe²⁺ et est localisé dans le site Y ou dans le site du doublet (3). Dans la tourmaline TC, ce site (3) est également présent, tandis que Y montre du Fe²⁺, du Fe³⁺ et du Fe intervalent (IVCT). Les résultats de spectrométrie Mössbauer de LH12 et TC après chauffage pendant 21 jours à 500 °C et 50 MPa font apparaître des variations des rapports Fe²⁺/Fe³⁺. Les évolutions sont différentes suivant le site considéré (Tableau 5).

Tableau 5. Résultats de spectrométrie à effet Mössbauer à 300 K des deux échantillons naturels avant et après chauffage.**Table 5.** Mössbauer effect spectrometry data of two natural samples before and after annealing.

	LH12	LH12 après chauffage	TC	TC après chauffage
δFe^{2+} Y1	1,100(7)	1,079	1,103(2)	1,103
ΔFe^{2+} Y1	2,405(2)	2,383	2,590(3)	2,44(1)
% total Fe	86,5	81,8	11,3	29,9
δFe^{2+} Y2			1,100(2)	
ΔFe^{2+} Y2			2,340(3)	
% total Fe			18,8	
δIVCT		0,923	0,960(2)	0,84(1)
ΔIVCT		1,05	1,130(7)	1,130
% total Fe		2,0	21,8	12,8
δFe^{3+} Y		0,347	0,452(6)	0,475(8)
ΔFe^{3+} Y		0,554	0,73(1)	0,73
% total Fe		1,8	31,3	41,2
δFe^{2+} (3)	1,100(5)	1,068	1,080(3)	1,08(1)
ΔFe^{2+} (3)	1,41(1)	1,425	1,80(5)	1,80
% total Fe	13,5	14,4	16,8	16,1

Dans LH12, une quantité de Fe^{3+} et d'IVCT très limitée (1,8 et 2% respectivement) apparaît dans le site Y; la quantité de Fe^{2+} du doublet (3) restant pratiquement inchangée. Dans TC, les changements sont plus importants. Fe^{3+} en site Y1 et Y2 augmente, passant de 31,3 à 41,2% (+9,9%). La teneur relative en fer intervalent passe de 21,8 à 12,8% (−9%). La perte en fer intervalent correspond à l'augmentation du Fe^{3+} dans les sites Y1 et Y2. La quantité de Fe^{2+} dans ces sites Y reste la même dans le domaine de précision des données de spectrométrie Mössbauer (29,9% au lieu de 30,1%). La quantité de Fe^{2+} du doublet (3) ne varie pas d'une façon significative; le fer n'y est pas oxydé.

3. Spectrométrie infrarouge

Des spectres FTIR ont été réalisés sur les échantillons de tourmaline naturelle LH12 et TC, avant et après l'oxydation expérimentale à 500 °C. Ils montrent des différences importantes dans le domaine des nombres d'onde 3800–3400 cm^{-1} . Ce domaine correspond aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles. Les attributions des fréquences d'absorption sont connues [11]. Les fréquences supérieures à 3600 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons du groupement hydroxyle interne ($\text{OH}_{(1)}$) lié à trois cations en site Y et faisant face au site X. Les absorptions du domaine 3600–3400 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation des trois $\text{OH}_{(3)}$ externes liés à un site Y et à deux sites Z.

L'examen des spectres permet de constater que le rapport quantitatif des surfaces des absorptions dans le domaine 3600–3400 cm^{-1} par rapport à celles su-

périeures à 3600 cm^{-1} diminue nettement après oxydation expérimentale à 500 °C. Des $\text{OH}_{(3)}$ (externes) sont remplacés par des O (déprotonation), compensant ainsi la variation de charge due à la transformation de Fe^{2+} ou de Fe^{IVCT} en Fe^{3+} . L'échantillon LH12 (Fe foitite [9]) (Fig. 1) présente, avant chauffage oxydant, deux bandes d'absorption centrées à 3545 et 3469 cm^{-1} et correspondant à des environnements à 8 et 9 charges des $\text{OH}_{(3)}$ (2 Al, 1 Fe^{2+} et 3 Al respectivement). Cette disposition est en conformité parfaite avec les résultats de l'analyse chimique et de la spectroscopie Mössbauer [9]. Après chauffage, on note une réduction relative de l'importance des pics d'absorption, mais surtout l'élargissement et la coalescence des bandes, avec deux participations à 3495 et 3447 cm^{-1} .

Dans le domaine des vibrations d'élongations des $\text{OH}_{(1)}$ (> 3600 cm^{-1}), on observe que les absorptions de 1 Fe^{2+} 2 Al– $\text{OH}_{(1)}$ → en Y (3644 cm^{-1}) et 3 Fe^{2+} – $\text{OH}_{(1)}$ → (3633 cm^{-1}) disparaissent au profit du développement des environnements 2 Fe^{2+} 1 R^{3+} – $\text{OH}_{(1)}$ (3675 cm^{-1}) et de l'apparition d'une bande à 3620 cm^{-1} 2 Fe^{2+} 1 Fe^{3+} – $\text{OH}_{(1)}$ →.

En conclusion, le chauffage sous pression de tourmaline à des températures de 400, 500 et 600 °C dans des tubes scellés, en condition de $f(\text{O}_2)$ oxydante contrôlée par des tampons solides, induit des changements dans le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Le processus d'oxydation est limité au Fe^{2+} des sites Y. Le Fe^{2+} correspondant au doublet 3 n'est jamais oxydé.

La spectroscopie FTIR des échantillons naturels LH, TC et de leurs équivalents recuits montre une augmentation des bandes d'absorption correspondant à Fe^{3+} en site Y et une diminution corrélative des bandes, correspondant à une dominance de Fe^{2+} en Y. Il apparaît que l'importance des bandes d'absorption

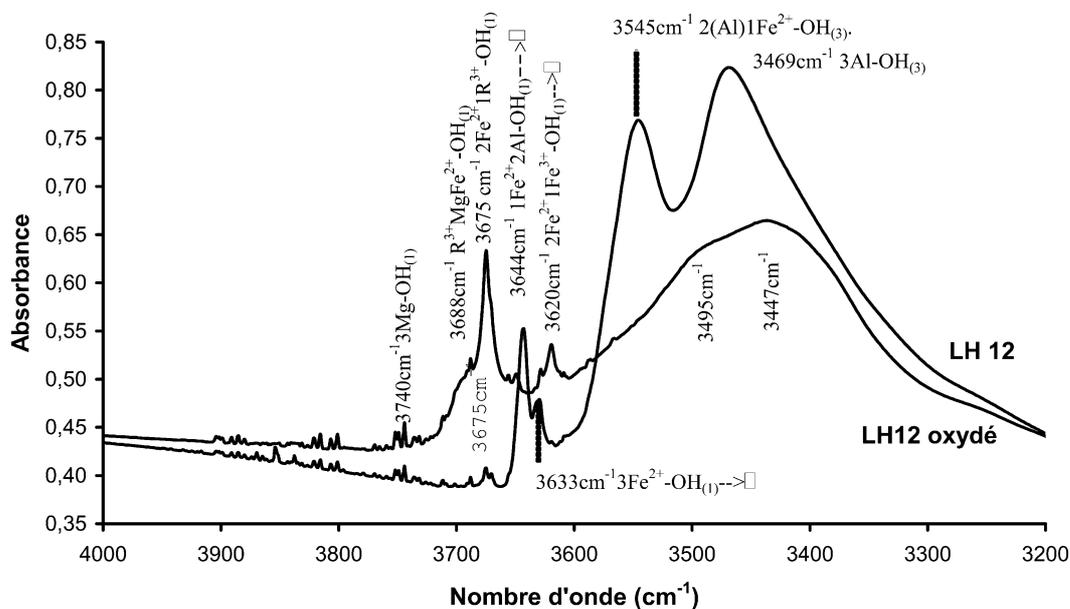


Figure 1. Spectres FTIR de la tourmaline (foitite) LH12 avant et après chauffage en conditions oxydantes.

Figure 1. FTIR spectra of the LH12 tourmaline (foitite) before and after annealing in oxidising conditions.

correspondant aux OH₍₃₎ externes diminue par rapport à celles de l'OH interne. L'oxydation du Fe divalent en Fe trivalent est compensée du point de vue des charges par une déprotonation des OH externes [6].

Ces expérimentations confortent les hypothèses précédemment avancées [2, 10] quant à l'utilité de l'étude des tourmalines pour la compréhension des processus hydrothermaux et magmatiques (T , $f(O_2)$).

Références

[1] R. Barton Jr, G. Donnay, Absolute orientation of tourmaline by anomalous dispersion of X-rays, GSA Annual Meeting, San Francisco, 1966, p. 12 (abstract).

[2] D. Beziat, F. Bourges, P. Debat, Y. Fuchs, M. Lompo, F. Martin, S. Nikiema, F. Tollon, The Guibaré and Fété Kolé gold-bearing tourmaline-quartz veins in the Birrimian Greenstone Belts of Burkina Faso, *Can. Mineral.* 37 (1999) 575–591.

[3] M.J. Buerger, C.W. Burnham, D.R. Peacor, Assesment of the several structures proposed for tourmalines, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 583–590.

[4] G. Donnay, R. Barton Jr, Refinement of the crystal structure of elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 18 (1972) 273–286.

[5] G. Donnay, R. Buerger Jr, The determination of the crystal structure of tourmaline, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 379–388.

[6] F.F. Foit, P.E. Rosenberg, Coupled substitutions in the tourmaline group, *Contrib. Mineral. Petrol.* 62 (1977) 109–127.

[7] S. Fortier, G. Donnay, Schörl refinement showing composition-dependence of the tourmaline structure, *Can. Mineral.* 13 (1975) 173–177.

[8] Y. Fuchs, M. Lagache, Les transformations chlorite-tourmaline en milieu hydrothermal, exemples naturels et approche expérimentale, *C. R. Acad. Sci. Paris, série II* 319 (1994) 903–907.

[9] Y. Fuchs, M. Lagache, J. Linares, R. Maury, F. Varret, Mössbauer and optical spectrometry of selected schörl-dravite tourmalines, *Hyperfine Interactions* 96 (1995) 245–258.

[10] Y. Fuchs, M. Lagache, J. Linares, Fe-tourmaline synthesis under different T and $f(O_2)$ conditions, *Am. Mineral.* 83 (1998) 525–534.

[11] T. Gonzales-Carreño, M. Fernandez, J. Sanz, Infrared and electron microprobe analysis of tourmaline, *Phys. Chem. Miner.* 15 (1988) 452–460.

[12] M.G. Gorskaya, O.V. Frank-Kamenetskaya, I.V. Rozhdstvenskaya, Refinement of the structure of Al-rich elbaite and some aspects of the crystal chemistry of tourmalines, *Sov. Phys. Crystallogr.* 27 (1982) 63–66.

[13] F.C. Hawthorne, D.J. Mac Donald, P.C. Burns, Reassignment of cation site occupancies in tourmaline: Al–Mg disorder in the crystal structure of dravite, *Am. Mineral.* 78 (1993) 265–270.

[14] E. Hermon, D.J. Simkin, G. Donnay, W.B. Muir, The distribution of Fe²⁺ and Fe³⁺ in iron-bearing tourmalines: a Mössbauer study, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 19 (1973) 124–132.

[15] S.M. Mattson, G.R. Rossman, Ferric iron in tourmaline, *Phys. Chem. Miner.* 11 (1984) 225–234.

[16] S.M. Mattson, G.R. Rossman, Fe²⁺–Fe³⁺ interactions in tourmaline, *Phys. Chem. Miner.* 14 (1987) 163–171.

[17] S.M. Mattson, G.R. Rossman, Identifying characteristics of charge transfer transitions in minerals, *Phys. Chem. Miner.* 14 (1987) 94–99.

[18] A. Pieczka, Statistical interpretation of structural parameters of tourmalines: the ordering of ions in the octahedral sites, *Eur. J. Mineral.* 11 (1999) 243–251.

[19] A. Pieczka, Modelling of some structural parameters of tourmaline on the basis of their chemical composition. I. Ordered structure model, *Eur. J. Mineral.* 12 (2000) 589–596.

[20] N. Saegusa, D.C. Price, G. Smith, Analysis of the Mössbauer spectra of several iron rich tourmalines (schörl), *Colloque C2, J. Phys. Paris* 40 (1979) 456–459 (special issue).