

УДК 549:53:553.32

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ
МАРГАНЦЕВЫХ МИНЕРАЛОВ ОЗЕРА БОЛЬШОЕ МИАССОВО (ЮЖНЫЙ УРАЛ)****Н.А. Пальчик, Т.Н. Мороз, Т.Н. Григорьева***Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск*
E-mail: nadezhda@igm.nsc.ru*Статья поступила 23 января 2014 г.*

Проведены исследования минерального и микроэлементного состава природных марганцевых минералов из железо-марганцевых конкреций озера Большое Миассово (Южный Урал). Изучены структурные преобразования исследуемых образцов при воздействии разных температур. Помимо слоистых 9,6 и 7,2 Å структур марганцевых минералов в озерных образцах часто присутствуют различные марганецсодержащие карбонаты. Для карбонатных минералов методом ИК спектроскопии проанализирована зависимость волновых чисел колебаний ν_2 и ν_4 группы CO_3 от минерального состава. Состав макро- и микроэлементов железомарганцевых образований озера Большое Миассово варьирует в широких пределах не только в разных образцах, но и в различных частях одного и того же образца. Анализ микроструктур озерных марганцевых образований выявил их биоморфную природу, которая проявляется от шаровидных до ниточных органических бактериальных форм.

Ключевые слова: структура, химический состав, свойства, марганцевые минералы, воздействие температур, рентгенография, ИК спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Марганец — важный и необходимый элемент в жизни человека и сегодня актуально тщательное изучение свойств этого металла и его соединений. Известно, что огромное количество марганцевых минералов сосредоточено на дне океанов, морей и озер, где они находятся, как правило, в форме гидроксидов низкой степени кристалличности [1]. В силу своих структурных особенностей он обладает высокой сорбционной активностью, поэтому в отдельных случаях донные марганцевые образования имеют определенное промышленное значение из-за способности эффективно связывать многие элементы из воды (до трех четвертей таблицы Менделеева), в том числе цветные и редкие металлы [2]. Для рационального применения сырья, разработки оптимальных способов его подготовки к использованию необходимо иметь полное представление о вещественном составе марганцевых руд. Диагностика многих марганцевых минералов представляет значительные трудности. Это обусловлено их тонкозернистостью, дисперсностью, склонностью к образованию тонких смесей и структурных сростков [3, 4]. Слоистые 9,6 Å минералы имеют близкие параметры элементарной ячейки и похожие структуры, которые не различаются рентгенографическими данными, но имеют отличительные физические свойства и использование комплекса методов исследования во многом увеличивает степень информативности полученных результатов [5].

В настоящей работе представлены результаты исследования минерального, элементного состава и температурных преобразований структур Mn минералов донных отложений озера Большое Миассово (Южный Урал, Россия) [6]. Особое внимание уделено марганецсодержа-

щим карбонатам, в которых наблюдается широкий диапазон изоморфных замещений в катионных позициях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований была отобрана серия образцов железо-марганцевых донных отложений пресного озера Миассово [7]. Изученные объекты представлены разного типа конкрециями и их обломками, а также нарастающими на обломках гранитов корками. Материал по возможности отбирался из различных зон конкретного образца.

Для определения фазового состава кристаллических веществ и структурного состояния исследуемых объектов использовали порошковую рентгеновскую дифрактометрию, которая также позволяет определять количественные соотношения фаз, характеристики тонкой кристаллической структуры и кристаллохимические особенности дисперсных, большей частью плохо окристаллизованных марганцевых минералов. Рентгеновские исследования проводились на порошковом дифрактометре ARL X'TRA фирмы Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария (излучение $\text{CuK}\alpha$). Дифракционные картины сканировали в интервале 2θ от 2 до 55° с шагом $0,05^\circ$, время сканирования в точке 5 с. Уточнение структурного состояния отдельных минералов потребовало применения специальных методик, таких как температурная обработка. Диагностика аморфного и кристаллического состояния минеральных объектов, определение формы вхождения и типа "воды" в них проведены методом ИК спектроскопии. Спектры записывали на Фурье-спектрометре VERTEX 70 FT IR фирмы Брукер. Образцы для ИК спектроскопии готовили методом прессования таблеток с KBr. Микроэлементный состав определяли на станции энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного элементного анализа ВЭПП-3 Центра синхротронного излучения (РФА СИ) ИЯФ СО РАН. Эмиссионные спектры исследуемых проб (брали навески по 30 мг) возбуждали пучком поляризованного монохроматизированного излучения энергией 25 кэВ. Обработку эмиссионных спектров проводили с помощью специализированной программы [8]. При количественном расчете использовали метод "внешнего стандарта". Уточнение морфологических особенностей и химического состава на уровне отдельных кристаллитов проведено на электронных микроскопах: LEO1430VP с приставкой EDX OXFORD; CAMEBAX; Jem-100CX (ЦКП СО РАН)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Детальные исследования разных зон Fe—Mn образований показали, что Fe—Mn образования чаще всего представлены вернадитом $\text{Mn}(\text{OH})_4$, слоистыми $9,6 \text{ \AA}$ минералами: бузеритом-I, бузеритом-II, асболаном и минералом с туннельной структурой — тодорокитом, $7,3 \text{ \AA}$ бернесситом, также марганцевыми карбонатами с широким диапазоном изоморфных замещений в катионных позициях. Отдельные корки и конкреции были сложены преимущественно марганцевыми $9,6 \text{ \AA}$ слоистыми минералами в двух конкрециях, рентгенограммы от которых оказались совершенно идентичны (рис. 1, а, кривая 3), дополнительно был обнаружен слоистый минерал бернессит $7,3 \text{ \AA}$. Общая формула этих минералов $[\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_2]^+[\text{R}_{0,5-1}(\text{OH})_{1,5}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где R = Mn, Na, K, Ni, Co, Ca и др. Различия структур обусловлены составом катионов и количеством связанной воды в межслоевом промежутке. Близкие размеры элементарных ячеек — $a = 2,82-2,85$, $c = 9,2-9,8 \text{ \AA}$, схожесть основных фрагментов структур — слои из MnO_6 -октаэдров, а также структурная дефектность $9,6 \text{ \AA}$ минералов практически не позволяют идентифицировать их по рентгенографическим данным [9].

Для более точной идентификации отобранные образцы были подвергнуты температурной обработке при 105°C , которая показала в разной степени ослабление рефлекса $9,6 \text{ \AA}$ на всех рентгенограммах, что свидетельствует о присутствии различного количества бузерита-I. Нагрев при 105°C в течение 1 ч приводит к потере слабосвязанной воды в структуре бузерита-I и его переходу в структурный тип бернессита, при этом уменьшается интенсивность полосы $9,6 \text{ \AA}$, увеличивается — $7,2 \text{ \AA}$ (см. рис. 1, а, кривая 4). После отжига при 200°C уменьшение интен-

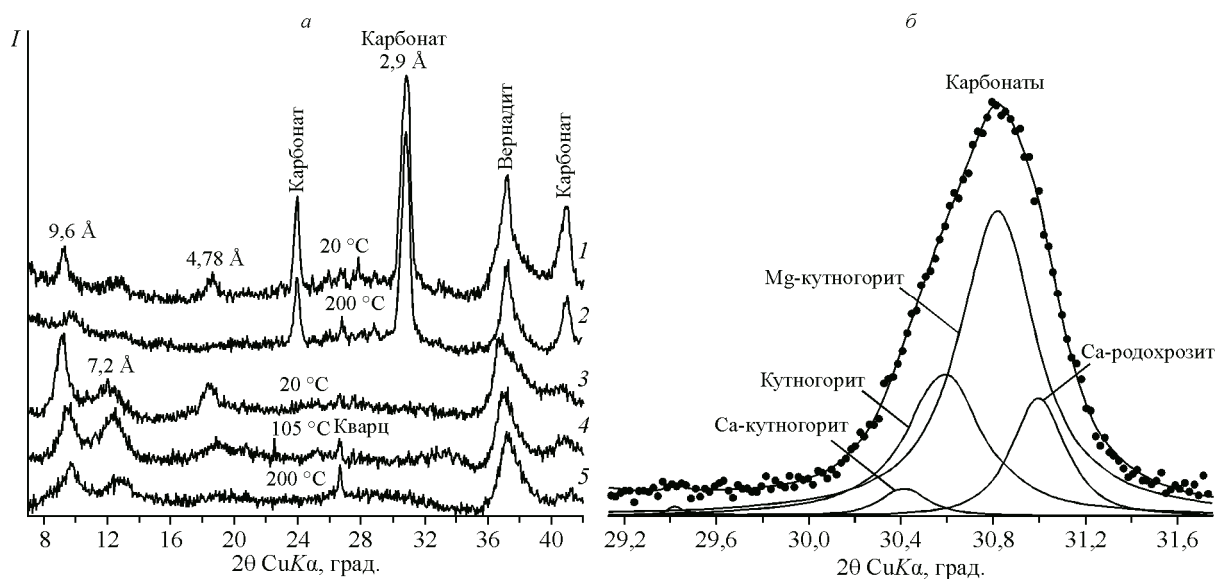


Рис. 1. Дифрактограммы образцов железо-марганцевых образований озера Большое Миассово при комнатной температуре и отожженные в течение 1 ч при $T = 105$ и 200 °С (а); разложение функцией Пирсона-VII фрагмента дифрактограммы карбонатсодержащего образца 15 (кривая 1 и 2) в интервале 2θ от 28 до 33° (б)

сивности или исчезновение рефлекса $9,6 \text{ \AA}$ свидетельствует о присутствии асболана, что наблюдалось в нескольких случаях в незначительной степени (см. рис. 1, а, кривая 5). Результаты микронзондового анализа и РФА СИ (см. таблицу) показали в этих образцах повышенные содержания элемента Ni, предпочитающего структуру асболана. Сохранение интенсивности рефлекса $9,6 \text{ \AA}$ при температуре 200 °С говорит об отсутствии асболана и возможном присутствии в образце бузерита-II и/или тодорокита. После температурной обработки при 200 °С на некото-

Результаты микронзондового анализа (%) железо-марганцевых образований озера Большое Миассово

| № обр. | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | TiO ₂ | MnO | MgO | SiO ₂ | CaO | FeO | NiO | Ni, ppm | Общий |
|--------|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------|------|------------------|------|-------|------|---------|-------|
| 1 | 0,11 | 0,02 | 0,03 | 0,25 | 61,88 | 0,06 | 0,77 | 4,05 | 0 | 0 | 15,1 | 67,17 |
| 2 | 0,16 | 0,38 | 0,01 | 0 | 53,84 | 0,15 | 0,11 | 8,13 | 0 | 0,01 | 10 | 62,79 |
| 3 | 0,069 | 0,45 | 0,47 | 0,19 | 70,01 | 0,46 | 0,17 | 1,95 | 0,39 | 0 | 10 | 94,44 |
| 4 | 0,185 | 0,3 | 0,15 | 0,25 | 50,75 | 0,56 | 0,45 | 1,19 | 0,64 | 0 | 10 | 74,79 |
| 5 | 0,16 | 0,05 | 0,5 | 0,2 | 64,64 | 0,93 | 0,35 | 1,71 | 0,03 | 0 | 10 | 68,55 |
| 6 | 0,49 | 0,46 | 0,17 | 0,36 | 61,15 | 0,35 | 1,28 | 2,63 | 0 | 0 | 25,1 | 66,9 |
| 7 | 0 | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,2 | 0,03 | 0,91 | 0,13 | 69,94 | 4,37 | 3204 | 75,64 |
| 8 | 0,218 | 0,33 | 0,17 | 0,32 | 60 | 0,3 | 0,45 | 1,03 | 0,56 | 0,01 | 10 | 83,68 |
| 9 | 0,12 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 58,39 | 0,12 | 0,11 | 7,44 | 0 | 0 | 10 | 66,27 |
| 10 | 0,17 | 0,03 | 0,23 | 0,36 | 66,1 | 0,54 | 0,22 | 1,47 | 0 | 0 | 13,1 | 69,12 |
| 11 | н.о. | 0,39 | 0,28 | н.о. | 58,67 | 0,5 | 0,57 | 1,16 | 3,42 | н.о. | 10 | 73,25 |
| 12 | 0,118 | 0,2 | 0,13 | 0,28 | 54,18 | 0,48 | 0,71 | 1,72 | 0,31 | 0 | 42 | 78,43 |
| 13 | 0,106 | 0,09 | 0,27 | 0,27 | 63,73 | 0,58 | 0,32 | 1,08 | 0,43 | 0 | 10 | 87,18 |
| 14 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 30,83 | 0,52 | 1,95 | 0,94 | 11,18 | 0 | 10 | 47,41 |
| 15 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 38,16 | 0,01 | 1,9 | 1,02 | 16,09 | 0 | 10 | 61,35 |

Примечание. Заниженные значения общей суммы химического состава образцов обусловлены потерей воды в структурах под воздействием вакуума и рентгеновского излучения.

рых рентгенограммах наблюдали уширение рефлекса $9,6 \text{ \AA}$. Такое явление объясняется возможностью как образования смешанослойных минералов бузерит-I и бузерит-II, либо бузерит-II и асболан, которые имеют разную устойчивость к воздействию температуры, так и наличия в них тодорокита. В некоторых литературных источниках такой эффект объясняется поэтапным удалением воды из структуры тодорокита в широком интервале температур в зависимости от степени его кристалличности [10]. Присутствие последнего обычно подтверждается методом ИК спектроскопии по отличительной черте его спектра: наличию плеча в области $\sim 760 \text{ см}^{-1}$ и валентных колебаний ОН-групп в области $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ [11, 12].

На некоторых дифрактограммах озерных осадков были идентифицированы марганцевые карбонаты с широким спектром изоморфных замещений в катионных позициях: родохрозит — (MnCO_3) , анкерит — $(\text{Mn,Fe,Mg})\text{CO}_3$, марганцевый сидерит — $(\text{Mn,Fe})\text{CO}_3$ (см. рис. 1, а, кривые 1, 2). Для выявления всего спектра карбонатных минералов, присутствующих в образцах, использовали разложение их рентгеновских профилей на индивидуальные пики функцией Пирсона VII (см. рис. 1, б). Эта процедура позволила выделить 4 разных по катионному составу карбоната: магниезальный кутногорит — $\text{Ca}(\text{Mn,Mg})(\text{CO}_3)_2$, кутногорит — $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, кальциевый кутногорит — $\text{Ca}(\text{Mn,Ca})(\text{CO}_3)_2$, и кальциевый родохрозит — $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$. Наряду с дифрактометрией для идентификации Mn минералов, представляющих собой высокодисперсные пробы, содержащие плохо окристаллизованные и аморфные фазы, широко применяется ИК спектроскопия, перешагнувшая столетний рубеж в исследовании колебательной структуры органических и неорганических веществ [11—18].

В железо-марганцевых образованиях (ЖМО) озера Б. Миассово по данным ИК спектроскопии зафиксированы окислы и гидроокислы, а также карбонаты Fe и Mn (рис. 2, а). Метод инфракрасной спектроскопии позволяет диагностировать структуру и состав карбонатов в различных типах пород. В ИК спектре карбонатов активны так называемые внутренние моды свободного карбонат-иона: $\nu_2 \sim 879$, $\nu_3 \sim 1415$ и $\nu_4 \sim 680 \text{ см}^{-1}$. По сравнению со свободным ионом колебания молекулы в кристалле подчиняются новым правилам отбора, определяемой симмет-

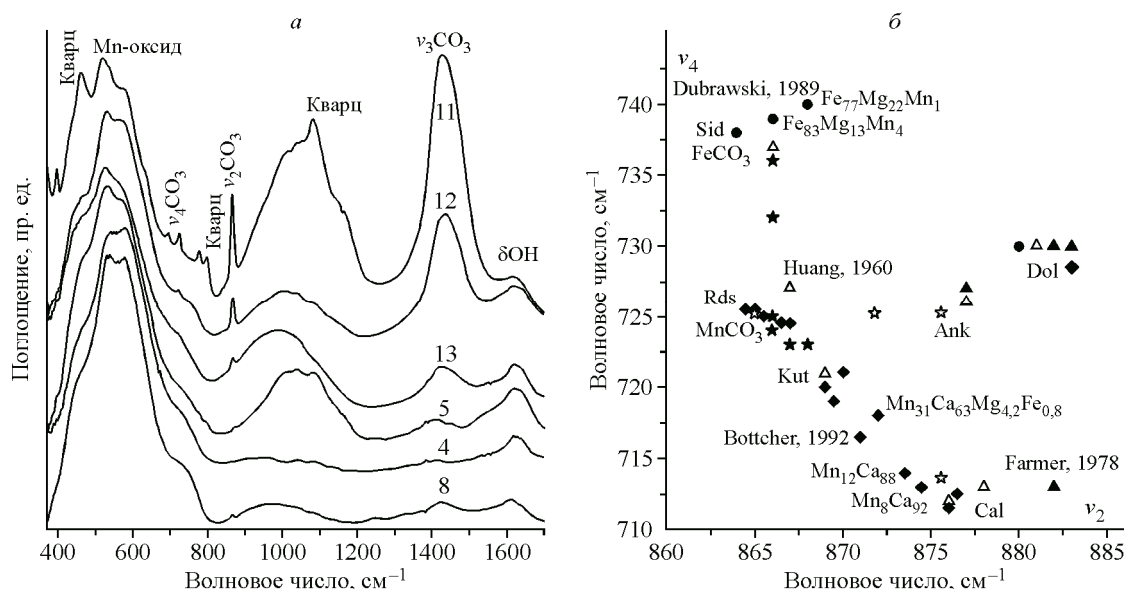


Рис. 2. ИК спектры образцов ЖМО озера Большое Миассово (а); вариации ν_4 полосы колебаний группы CO_3^{2-} как функции ν_2 полосы в ИК спектрах карбонатов с разными катионами по литературным и экспериментальным данным (б).

Rds — родохрозит, Ank — анкерит, Cal — кальцит, Sid — сидерит, Dol — доломит. Черная звезда — образцы озера Миассово, белая звезда — [5]; ромб — [14]; кружок — [16]; белый треугольник — [17]; черный треугольник — [18]

рией позиции центра масс молекулы в элементарной ячейке. Более подробно фактор-групповой анализ (ФГА) рассмотрен для различных карбонатных минералов в работе [13]. Полоса ν_3 в области 1430 см^{-1} ИК спектра позволяет проводить диагностику карбонатов в смеси даже при незначительном их содержании, так как не перекрывается с полосами других групп соединений. Она является наиболее широкой по сравнению с менее интенсивными, но четкими полосами ν_2 и ν_4 , которые используются для оценки содержания карбонатных минералов. Зависимость колебаний полосы ν_4 группы CO_3^{2-} как функции колебаний ν_2 для карбонатов Ca—Mn—Mg и Ca—Fe, Zn по литературным данным [5, 14, 16—18] и данным, полученным для ИК спектров образцов озера Большое Миассово, наглядно показывает корреляцию состав — структура карбоната (см. рис. 2, б). Для сравнения приведены результаты изучения ИК спектров карбонатов Mn из донных осадков Дерюгинской впадины (Охотское море) [5]. Несмотря на некоторую нелинейность, существует хорошая корреляция между волновым числом и химическим составом карбонатов. Анализ ИК спектров озера Большое Миассово показывает, что в исследуемых образцах присутствуют карбонаты родохрозит MnCO_3 — кутногоритового ряда — $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$, для одного из образцов зафиксирован марганцесодержащий сидерит (см. рис. 2, б).

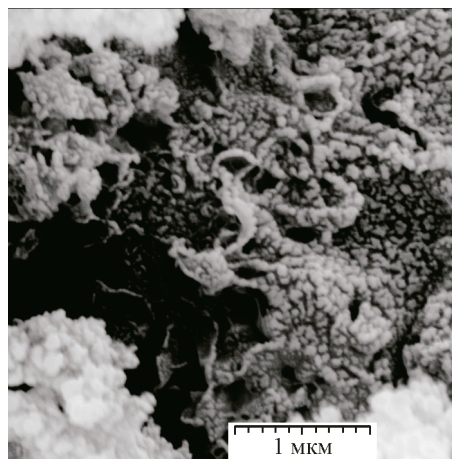
ИК спектры гидрооксидов марганца, в зависимости от степени их кристалличности, представлены либо одной широкой полосой, либо четкими полосами в области от 425 до 530 см^{-1} , обусловленными связями Mn—O в октаэдрах $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$, а также в области от 3100 до 3500 см^{-1} валентными колебаниями OH-связей. Спектры исследуемых образцов представлены сложными широкими практически нерасщепленными на отдельные максимумы полосами. Количественную оценку соотношения различных минералов марганца как по рентгеновским данным, так и по данным инфракрасной спектроскопии сделать довольно затруднительно. Дифрактограммы фиксируют наиболее хорошо окристаллизованные фазы, ИК спектры характеризуют образец в области ближнего порядка и регистрируют как кристаллические, так и аморфные компоненты.

В ИК спектрах исследуемых образцов были зафиксированы как в основном марганцевые оксиды, так и в смеси с силикатами и карбонатами (см. рис. 2). Согласно данным ИК спектроскопии, присутствие тодорокита отмечается практически для всех исследуемых образцов по наличию плеча в области $\sim 760\text{ см}^{-1}$ как для исходных образцов, так и после температурной обработки. Полоса в области 1600 см^{-1} указывает на то, что в хорошо упорядоченном минерале молекулы воды занимают различные, но вполне определенные кристаллографические позиции. Положение полосы валентных колебаний OH в области 3200 см^{-1} указывает на наличие сильной водородной связи в хорошо упорядоченных образцах. Для тодорокита с низкой степенью кристаллизации наблюдается сдвиг этой полосы до 3400 см^{-1} . Авторы связывают такое смещение с преобладанием в структуре воды более слабой степени водородной связи [10, 11]. После нагревания при $200\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение интенсивности полос деформационных колебаний воды в области 1600 см^{-1} и валентных — 3392 см^{-1} , обусловленное потерей абсорбционной воды. Полосы карбонат-ионов в области $\sim 1430, 866$ и 727 см^{-1} после температурной обработки становятся более четкими в связи со структурным упорядочением. Такие полосы являются характеристичными для родохрозит MnCO_3 — кутногоритового ряда — $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ [14]. Эти данные подтверждаются методом микрозондового анализа и РФА СИ.

Согласно данным РФА СИ и микрозондового анализа, озерные марганцевые образования в сравнении с морскими и океаническими существенно обеднены редкоземельными элементами, а также Ni, Nb, Zr, Y, Br, Rb, I, но в ряде образцов отмечены более высокие содержания таких элементов, как Sn, Sr, Ti, V, As.

Исследования марганцевых корок и конкреций озера Б. Миассово на сканирующем электронном микроскопе показали, что чисто марганцевые конкреции имеют бактериоморфную структуру (рис. 3), аналогичную той, что часто наблюдается в океанических и морских марганцевых конкрециях [19—21].

Рис. 3. СЭМ изображение ЖМО озера Большое Миассово



ВЫВОДЫ

Методами дифрактометрии, ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) показано, что минеральный состав марганцевых образований озера Большое Миассово более разнообразен, чем у ранее исследованных ЖМКО донных отложений Охотского и Берингова морей [19, 20]. Они существенно обеднены редкоземельными элементами, а также Ni, Nb, Zr, Y, Br, Rb, I, но здесь гораздо больше таких элементов, как Ba, Sn, Sr, Ti, V. Помимо марганцевых минералов в образцах были обнаружены кварц, кпш, плагиоклаз, гидроокислы железа, анкерит (см. рис. 2). Марганцевые минералы представлены здесь чаще всего вернадитом и $9,6 \text{ \AA}$ — бузеритом-I, бузеритом-II, асболоном или тодорокитом, а также марганецсодержащими карбонатами, в том числе родохрозитом. Для более точной идентификации образцы были подвергнуты температурной обработке. Сохранение с небольшим сдвигом рефлекса $9,6 \text{ \AA}$ при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$ свидетельствует об отсутствии асболона. Методом ИК спектроскопии было установлено присутствие тодорокита по отличительной черте его спектра: наличию плеча в области $\sim 760 \text{ см}^{-1}$ и валентных колебаний ОН-групп $\sim 3260 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, диагностика марганцевых минералов возможна только при комплексном изучении методами дифрактометрии, ИК спектроскопии в сочетании с термической обработкой и другими физическими методами.

Авторы выражают глубокую благодарность за предоставленные образцы сотрудникам ИМ и ИГЗ УрО РАН, г. Миасс.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 13-05-00074а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева А.И., Грамм-Осипов Л.М., Григорьева Т.Н. // Тр. ин-та геологии и геофизики СО РАН, Вып. 729. – Новосибирск: Наука, 1990.
2. Батурин Г.Н. Геохимия железо-марганцевых конкреций океана. – М.: Наука, 1986.
3. Supriya Roy. Manganese Deposits. – London—New York—Toronto—Sydney—San Francisco: Academ Press, 1986.
4. Григорьева Т.Н., Дубинина Г., Мороз Т.Н., Пальчик Н.А. // Тихоокеанская геология. – 1998. – 17, № 4. – С. 59.
5. Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н., Мороз Т.Н. // Журн. неорган. химии. – 2013. – 58, № 2. – С. 172.
Palchik N.A., Grigorieva T.N., Moroz T.N. // Rus. J. Inorg. Chem. – 2013. – 58, N 2. – P. 138.
6. Вализер П.М., Щербакова Е.П., Мороз Т.Н., Никандров А.С., Никандров С.Н. // Вестник ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2012. – № 12. – С. 17.
7. Корнилов Ю.Б., Веретенникова Т.Ю. // Материалы III регионального совещания "Минералогия Урала". – Миасс, 1998. – 1. – С. 150.
8. Baryshev V.B., Kulipanov G.N., Skrinsky A.N. In: Handbook on Synchrotron Radiation/ Eds. G.S. Brown and D.E. Moncton. – Amsterdam: Elsevier, 1991. – 3. – P. 641 – 688.
9. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. – М.: Наука, 1989.
10. Григорьева Т.Н., Васильева А.В., Корнева Т.А. В: Минералы и методы их исследования / Ред. Н.А. Порошина. – Новосибирск: Изд-во НГПИ, 1989. – С. 60 – 67.
11. Геворкьян С.В., Ляшенко В.С., Янчук Э.А. Диагностика минералов марганца. – Киев: Наукова думка, 1991.
12. Potter R.M., Rossman G.R. // Amer. Mineral. – 1979. – 64. – P. 1199.

13. *White W. B.* In: *The Infrared spectra of minerals* / Ed. V.C. Farmer – London: Mineralogy Society, 1974. – P. 227 – 284.
14. *Bottcher M.E., Gehlken P.L., Usdowski R.* // *Contrib. Mineral. Petrolog.* – 1992. – **109**. – P. 304.
15. *Dauphin Y.* // *Applied Spectroscopy.* – 1999. – **53**, N 2. – P. 184.
16. *Dubrawski J.V., Channon A.L., Warne S.* // *Amer. Mineral.* – 1989. – **74**. – P. 187.
17. *Huang C.K., Kerr P.F.* // *Amer. Mineral.* – 1960. – **45**. – P. 311.
18. *Farmer V.C., Warne S.S.J.* // *Amer. Mineral.* – 1978. – **63**. – P. 779.
19. *Деркачев А.Н., Баранов Б.В., Карп Б.Я., Суховеев Е.Н., Григорьева Т.Н., Пальчик Н.А., Мороз Т.Н.* // Докл. АН. – 2009. – **426**, № 6. – С. 782.
Derkachev A.N., Baranov B.V., Karp B.Ya., Sukhoveev E.N., Grigor'eva T.N., Pal'chik N.A., Moroz T.N. // *Doklady Earth Sciences.* – 2009. – **427**, N 5. – P. 728.
20. *Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н., Мороз Т.Н., Деркачев А.Н., Гилинская Л.Г.* // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2009. – **6**, № 4. – С. 73.
21. *Мороз Т.Н., Пальчик Н.А., Дарьин А.В., Григорьева Т.Н.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2013. – **77**, № 2. – С. 216.
Moroz T.N., Palchik N.A., Dar'in A.V., Grigorieva T.N. // *Bulletin Rus. Academy of Sciences. Physics.* – 2013. – **77**, N 2. – P. 195.