

УДК 549.742.1:548.3+551.312:551.583

**СОСТАВ И СТРУКТУРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИРОДНЫХ КАРБОНАТОВ  
КАЛЬЦИТ-ДОЛОМИТОВОГО РЯДА****Э.П. Солотчина, П.А. Солотчин***Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, Новосибирск*

E-mail: solot@igm.nsc.ru

*Статья поступила 25 января 2014 г.*

Выполнены минералого-кристаллохимические исследования хемогенных карбонатов донных осадков ряда малых соленых озер Западного Забайкалья. Методы исследования — рентгеновская дифрактометрия (XRD), ИК спектроскопия, электронная микроскопия, элементный анализ (РФА СИ), анализ стабильных изотопов  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  и другие. Моделированием сложных XRD профилей функцией Пирсона VII в ансамбле карбонатных минералов установлены Mg-кальциты разной степени магнезиальности и Ca-избыточные доломиты. Показано, что в серии Mg-кальцитов существует разрыв в области  $2\theta \text{CuK}\alpha = 30^\circ$ , обусловленный переходом от структур, представляющих собой истинные твердые растворы, к структурам слоистых "доменных" кристаллов нанометрической размерности. Обосновано представление о Ca-избыточном доломите как крайнем члене ряда Mg-кальцитов. Получена карбонатная запись, содержащая сведения о стратиграфическом распределении хемогенных карбонатов ряда кальцит—доломит, в которых количество и соотношение фаз различной магнезиальности определяются величиной Mg/Ca отношения, соленостью и общей щелочностью вод озера в прошлом, меняющихся в соответствии с климатическими циклами и колебаниями уровня озера.

**Ключевые слова:** кристаллохимия, карбонаты, ряд кальцит—доломит, рентгенография, ИК спектроскопия, озерные осадки, палеоклимат.

**ВВЕДЕНИЕ**

Развитие учения о структурном типоморфизме минералов — генетическом направлении кристаллохимии, у истоков которого стояли В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман и Н.В. Белов, создает новые возможности для реконструкции процессов формирования минерального вещества и явлений, происходивших в геологическом прошлом. Ярко выраженным типоморфизмом кристаллических структур обладают карбонаты, слагающие до 18 % осадочной оболочки Земли и активно участвующие в химических, физических и биологических процессах на протяжении всех геологических эпох. Карбонатные минералы характеризуются широким спектром изоморфизма в кристаллической решетке, наличием полиморфных модификаций, существенными вариациями степени порядка/беспорядка в структуре и в этой связи относятся к числу "наиболее перспективных объектов для изучения геологического прошлого" [1].

В мировой практике основное внимание исследователей сосредоточено на карбонатах осадочных пород и морских осадков [2—4], в то время как минералогия и кристаллохимия хемогенных высокодисперсных карбонатов внутриконтинентальных озер, закономерности их осаждения долгое время оставались на периферии внимания специалистов как в нашей стране, так и за рубежом. Между тем в самом факте присутствия в озерных осадочных разрезах тех или иных карбонатов, особенностях их состава и реальной структуры, последовательности форми-

рования скрыты физико-химические условия осадконакопления, определяемые главным образом климатом, что позволяет использовать карбонатные записи для палеоклиматических реконструкций. Актуальность подобных исследований чрезвычайно велика в связи с резкими изменениями климата на планете и неопределенностью климатического прогноза даже на ближайшее будущее, ибо "прошлое — лучший пророк будущего" (Дж. Байрон). Наиболее информативными считаются отложения мелководных минеральных озер, располагающихся на территориях с засушливым климатом из-за их исключительной чувствительности к климатическим изменениям в силу небольших размеров [ 5 ]. В донных осадках малых озер с карбонатной седиментацией формируются безводные тригональные разновидности карбонатов: кальцит  $\text{CaCO}_3$ , Mg-кальциты разной степени магнезиальности и Ca-избыточные доломиты  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ , присутствует арагонит (ромбическая модификация  $\text{CaCO}_3$ ), эпизодически встречаются моногидрокальцит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и родохрозит  $\text{MnCO}_3$  [ 5 и ссылки там ]. Наши исследования показали, что в ансамбле карбонатных минералов наиболее распространены и исключительно изменчивы магнезиальные кальциты и Ca-избыточные доломиты, обладающие необычными и далеко еще не изученными свойствами [ 6—10 ]. Цель работы — исследование состава и структуры хемогенных карбонатов ряда кальцит—доломит в донных осадках малых соленых озер с преимущественно карбонатной седиментацией, закономерностей их формирования и последовательности осаднения в зависимости от прошлых изменений климата и окружающей среды.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объекты исследований — хемогенные карбонаты осадочных разрезов бессточных мелководных минеральных озер, нередко плайевых (пересыхающих), располагающихся в степных районах на территории Западного Забайкалья (оз. Верхнее Белое, оз. Большое Алгинское и оз. Киран). Озера занимают небольшие котловины, площадь их водной поверхности не превышает  $4,5 \text{ км}^2$ , средняя глубина менее 2,0 м. Водно-солевое питание водоемы получают главным образом за счет грунтовых вод и временных дождевых потоков. Минерализация вод колеблется в интервале 4,5—22 г/л, величина pH — 9,2—10,2, карбонатная щелочность ( $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ ) не превышает 6200 мг/л [ 11 ]. Климат территории резко континентальный, суровый и засушливый, годовая сумма осадков составляет 250—300 мм. Отбор кернового материала проводили бурением со льда, длина кернов около 1 м, частота опробования 1 см, возраст осадков не выходит за пределы голоцена (последние 10 000 лет).

Исследования вещественного состава осадков проводили комплексом методов, включающим рентгеновскую дифрактометрию (XRD), ИК спектроскопию, электронную микроскопию, анализ элементного состава и стабильных изотопов  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$ . Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ARL X'TRA (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). Для изучения XRD профилей карбонатной составляющей осадка образцы были отсканированы в интервале от  $28$  до  $33^\circ$  ( $2\theta$ ) с шагом  $0,05^\circ$ , время сканирования в точке 15 с, для фазового анализа сканирование проводили в интервале от  $2$  до  $65^\circ$  ( $2\theta$ ) с тем же шагом, но меньшим временем (3 с) сканирования. Качественно новый уровень полученных результатов обеспечивается применением современных методов математической обработки XRD профилей [ 7—10 ]. Для выявления всего набора присутствующих в образцах карбонатных минералов нами использовалось разложение их сложных XRD-профилей на индивидуальные пики функцией Пирсона VII. Методом ИК спектроскопии проводили анализ кристаллохимических свойств карбонатов и определяли их суммарное содержание в пробах с использованием калибровочных графиков [ 12 ]. ИК спектры записывали на Фурье спектрометре VERTEX 70 FT IR, образцы готовили методом прессования таблеток с KBr. Анализ стабильных изотопов  $^{18}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}$  в карбонатах был выполнен на масс-спектрометре Finnigan MAT 253. Возраст осадков определяли по карбонатному материалу ( $^{14}\text{C}$ ) методом ускорительной масс-спектрометрии (AMS) в ЦКП "Геохронология кайнозоя" СО РАН, Новосибирск. Элементный анализ состава осадков проводили методом РФА СИ в Сибирском центре синхротронного излучения (Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным XRD анализа в исследованных нами озерных осадках доминируют терригенные минералы, среди которых преобладают кварц, плагиоклазы, присутствуют слоистые силикаты, в числе которых слюда, смектит, каолинит, хлорит, эпизодически встречаются гематит, сидерит, изредка амфибол. Хемогенные карбонаты, доля которых в большинстве образцов составляет около 25—30 % от минерального состава осадка, представлены Mg-кальцитами разной степени магнезиальности, кальцитом и Ca-избыточными доломитами. По химическому составу, положению основных аналитических пиков на рентгенограммах и полос поглощения в ИК спектрах Mg-кальциты располагаются между кальцитом и доломитом. В структуре кальцита  $\text{CaCO}_3$  заселенные кальцием слои чередуются вдоль оси  $c$  с карбонатными слоями, в структуре же доломита ( $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ) катионы Mg замещают катионы Ca строго в каждом втором слое. Природные низкотемпературные Mg-кальциты плохо окристаллизованы и имеют малые размеры кристаллитов ( $<10 \mu\text{м}$ ). Детальные исследования их структуры затруднены из-за отсутствия монокристаллов необходимого качества и размера. Известны лишь две работы, в которых представлены результаты структурных исследований Mg-кальцитов, выполненных на единичных монокристаллах биогенного происхождения с низким ( $<12,9$  мол.%) содержанием  $\text{MgCO}_3$  [13, 14]. Авторы пришли к заключению, что в структуре Mg-кальцитов Ca и Mg беспорядочно распределены по катионным позициям, т.е. в этом случае Mg-кальциты представляют собой твердые растворы. Из значительного различия ионных радиусов  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0,72 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $1,00 \text{ \AA}$ ) следует, что твердые растворы системы  $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3$  должны существовать лишь в ограниченном интервале содержания в них магнезия. В иных случаях будет возникать деформационное давление, препятствующее устойчивости решетки. Это означает, что Mg-кальциты с повышенным содержанием  $\text{MgCO}_3$  метастабильны (или нестабильны). Тем не менее Mg-кальциты широко распространены в природе и содержание  $\text{MgCO}_3$  в них может достигать 43 мол.%, вплоть до состава Ca-избыточного доломита. В чем же причина стабильности структуры?

Диагностику карбонатов ряда кальцит—доломит методом XRD анализа проводили по наиболее интенсивным у тригональных карбонатов отражениям  $hkl = 104$  в области углов  $28\text{—}32^\circ$   $2\theta \text{ CuK}\alpha$  (рис. 1). Значения межплоскостных расстояний  $d_{104}$  располагаются в интервале от  $3,036$  (кальцит) до  $2,887 \text{ \AA}$  (стехиометрический доломит) и служат мерой магнезиальности. По величине  $d_{104}$  мы делим карбонаты ряда кальцит—доломит на три группы: 1) низкомагнезиаль-

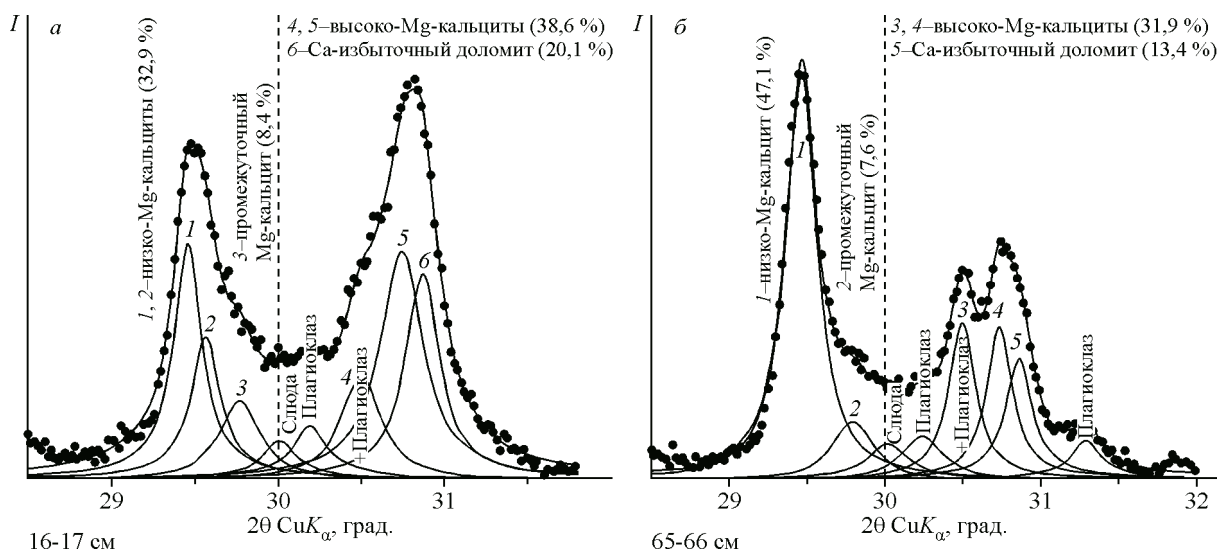


Рис. 1. Результаты моделирования экспериментальных XRD профилей карбонатов в области проявления  $d_{104}$  пиков. Очевидно хорошее соответствие суммарных модельных профилей (сплошная линия) с экспериментальными (пунктирная линия). Дифракционные пики индивидуальных фаз описаны функцией Пирсона VII. Общее содержание карбонатов в образце принимается за 100 %

Параметры модельных XRD профилей карбонатов образцов осадков оз. Верхнее Белое, представленных на рис. 1

Глубина, см	Карбонат	№ линии	2θ CuK <sub>α</sub> , град.	d, Å	Содержание	
					фаза, %	MgCO <sub>3</sub> , мол.%
16—17	Низко-Mg-кальцит	1	29,471	3,032	20,3	1,0
		2	29,564	3,023	12,6	4,0
	Промежуточный Mg-кальцит	3	29,768	3,003	8,4	9,9
	Высоко-Mg-кальциты	4	30,498	2,932	11,0	31,0
		5	30,742	2,910	27,6	37,5
	Са-избыточный доломит	6	30,868	2,898	20,1	44,0
65—66	Низко-Mg-кальцит	1	29,462	3,033	47,1	0,75
	Промежуточный Mg-кальцит	2	29,792	3,000	7,6	12,0
	Высоко-Mg-кальциты	3	30,495	2,933	16,2	33,0
		4	30,735	2,910	15,7	41,5
	Са-избыточный доломит	5	30,860	2,899	13,4	43,5

ные кальциты с содержанием MgCO<sub>3</sub> в структуре < 4—5 мол. % ( $3,036 \text{ \AA} > d_{104} > 3,02 \text{ \AA}$ ); 2) промежуточные магнезиальные кальциты с 5—18 мол.% MgCO<sub>3</sub> в структуре ( $3,02 \text{ \AA} > d_{104} > 2,98 \text{ \AA}$ ); 3) высокомагнезиальные кальциты с содержанием 30—43 мол.% MgCO<sub>3</sub> ( $2,94 \text{ \AA} > d_{104} > 2,91 \text{ \AA}$ ). Са-избыточные доломиты, в структуре которых избыток СаСО<sub>3</sub> может достигать 7 мол.% относительно стехиометрического доломита, характеризуются значениями  $d_{104}$  от 2,91 до 2,887 Å. На дифрактограммах образцов, записанных с высоким разрешением (см. рис. 1), 104-пики Са—Mg-карбонатов образуют два широких максимума сложной формы и переменной интенсивности. Первый максимум формируют низкомагнезиальные и промежуточные кальциты, второй — высокомагнезиальные кальциты и Са-избыточные доломиты (см. рис. 1).

Разложение расширенных дифракционных максимумов, имеющих сложную конфигурацию и представляющих собой суперпозицию нескольких пиков карбонатных фаз с различным содержанием Mg в структуре, на индивидуальные пики с помощью функции Пирсона VII позволяет установить положение и интегральную интенсивность каждого пика и получить количественные соотношения карбонатов. Определение содержания MgCO<sub>3</sub> в выделенных карбонатных фазах проводили по калибровочным графикам зависимости величины  $d_{104}$  от содержания MgCO<sub>3</sub>, мол.% [4]. Установлено, что в озерных осадках присутствует несколько карбонатных фаз, представленных Mg-кальцитами разной степени магнезиальности и Са-избыточными доломитами, соотношение которых меняется по разрезу. Параметры модельных XRD профилей (см. рис. 1) приведены в таблице. Мы обратили внимание, что на дифрактограммах озерных осадков (проанализировано более 300 образцов) постоянно существует пробел между двумя максимумами в области 30° 2θ CuK<sub>α</sub> ( $d_{104} = 2,98 \text{ \AA}$ ). Известно, что между составом истинных твердых растворов и периодом кристаллической решетки существует линейная зависимость (закон Vegарда).

Для Mg-кальцитов линейные соотношения выдерживаются лишь в пределах содержания MgCO<sub>3</sub> до 18 мол.% (рис. 2). Повышение концентрации Mg вызывает усложнение характера указанной зависимости. В настоящее время Mg-кальциты рассматриваются как смешанные кристаллы ряда кальцит—доломит без постоянного химического состава [4, 15]. При низких содержаниях магнезия (MgCO<sub>3</sub> < 18 мол.%) они являются истинными твердыми растворами. В остальных случаях это "доменные" кристаллы нанометрической размерности, представляющие собой смешанослойные образования, состоящие из последовательности кальцитовых и магнезитовых слоев, чередующихся с разной степенью порядка, вплоть до составов Са-избыточных доломитов (рис. 3). Пробел на дифрактограммах Mg-кальцитов в области 2θ CuK<sub>α</sub> = 30° можно объяснить перестройкой структуры истинных твердых растворов в структуры смешанных "доменных" кристаллов, что определяет их устойчивость.

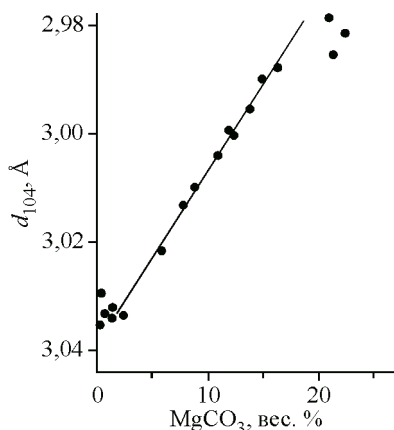


Рис. 2. График зависимости положения основного аналитического пика ( $d_{104}$ ) на XRD спектрах от содержания  $MgCO_3$  в структуре Mg-кальцитов, представляющих собой твердые растворы

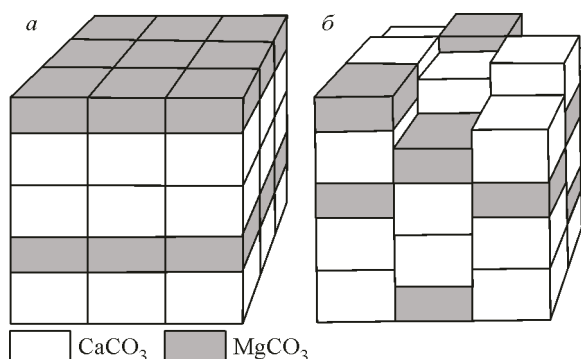


Рис. 3. Две различные модели структуры Mg-кальцитов: неупорядоченное чередование гомогенных кальцитовых и магнезитовых слоев (а); "доменная" структура, представляющая собой совокупность отдельных кристаллитов (б). Белые и серые ячейки обозначают надмолекулярные структурные единицы [4]

В структуре Ca-избыточного доломита избыток  $CaCO_3$  по разным данным составляет 7—10 % в сравнении со стехиометрическим доломитом. В отличие от Mg-кальцитов Ca-избыточные доломиты обладают более сложной системой структурного порядка. Их структура описывается как смешанослойная, в которой слои нестехиометрического доломита с различным содержанием избыточного Ca чередуются с небольшим количеством кальцитоподобных и стехиометрических доломитовых слоев в различных пропорциях и с разной степенью порядка [16]. Исходя из того, что смешанослойная структура Ca-избыточного доломита более близка структуре высоко-Mg-кальцита, нежели доломита *sensu stricto*, можно полагать, что этот смешанный кристалл является крайним членом ряда Ca—Mg безводных карбонатов и имеет генезис, отличный от стехиометрического доломита [4]. Электронно-микроскопическими исследованиями Ca-избыточных доломитов [1] было показано, что на уровне нанометрической размерности эти минералы обладают негомогенностью, подобной той, которая отмечается в Mg-кальцитах. В то же время стехиометрические доломиты, в которых отношение Mg и Ca слоев равно 1:1, гомогенны. Распространенная точка зрения, что Ca-избыточный доломит представляет собой так называемый "протодоломит" — переходную метастабильную фазу, возникающую на ранних стадиях доломитообразования, не находит кристаллохимического подтверждения, по крайней мере, для нормальных  $P$ — $T$  условий.

Карбонаты ряда кальцит—доломит характеризуются в средней области ИК спектра тремя основными полосами поглощения иона  $CO_3^{2-}$  —  $\nu_3$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_4$  (рис. 4). Для конечных членов — кальцита и доломита — максимумы этих полос находятся вблизи частот 1430, 873 и 713  $cm^{-1}$  и 1440, 882 и 729  $cm^{-1}$  соответственно. Наиболее чувствительна к замещению Ca  $\leftrightarrow$  Mg относительно узкая полоса  $\nu_4$ , отстоящая на значительном расстоянии в спектрах крайних членов ряда. В спектрах Mg-кальцитов она заметно сдвигается в сторону высоких частот с ростом содержания магния в структуре [17, 18], однако в данном случае мы не можем воспользоваться полосой  $\nu_4$  из-за наложения на нее полос поглощения плагиоклаза. Полосы  $\nu_2$  и  $\nu_3$  не столь чувствительны к замещению Ca  $\leftrightarrow$  Mg, тем не менее нами было замечено, что полоса  $\nu_2$  чутко реагирует на изменения в составе карбонатов. Она расщепляется на отдельные компоненты с максимумами в интервале от 873 до 882  $cm^{-1}$  (см. рис. 4, врезка). Соотношение интенсивностей компонентов полосы  $\nu_2$  служит показателем относительного содержания в образце той или иной карбонатной фазы.

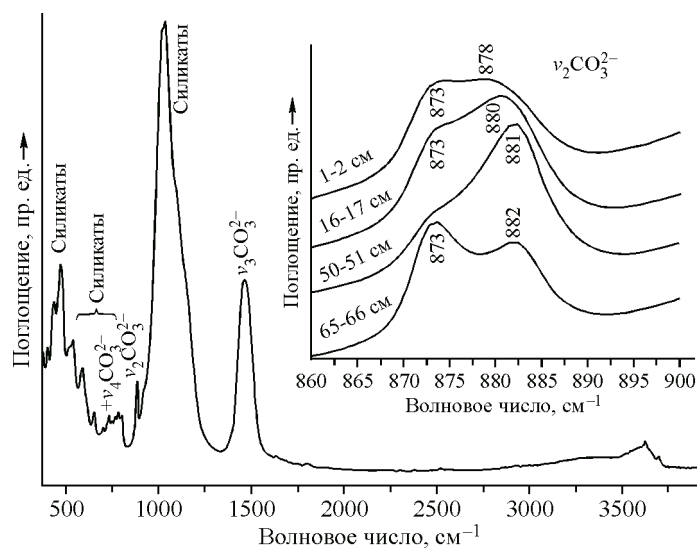


Рис. 4. Обзорный ИК спектр образца донных осадков. Отмечены полосы поглощения  $\nu_4$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  карбонат-ионов. На врезке показана конфигурация полосы поглощения  $\nu_2$  ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  Mg-кальцитов разной степени магнезиальности и Са-избыточных доломитов в ряде образцов осадочного разреза

Осаждение тех или иных карбонатов определяется рядом факторов: отношением  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  в воде, ее карбонатной щелочностью (концентрации  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), соленостью ( $\text{Sr}/\text{Ca}$ ), величиной pH, температурой, органической продуктивностью озера, которые контролируются водным балансом, зависящим от климатических условий. Выявление ассоциаций низкотемпературных хемогенных карбонатов озерных осадков, кристаллохимических и структурных особенностей индивидуальных карбонатных фаз, последовательности их формирования позволяет получать палеоклиматические летописи высокого разрешения. Аридизация климата, сопровождающаяся падением уровня вод, увеличением в них отношений  $\text{Mg}/\text{Ca}$  и  $\text{Sr}/\text{Ca}$ , приводит к осаждению серии высокомагнезиальных кальцитов и Са-доломитов и наоборот — теплый и влажный климат способствует формированию низкомагнезиальных и промежуточных Mg-кальцитов. Сопоставление карбонатных записей с результатами определения стабильных изотопов  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$ , распределением геохимических индикаторов климатических изменений и рядом других показателей дает возможность воссоздать сложную историю эволюции водных бассейнов.

#### ВЫВОДЫ

Методами рентгеновской дифрактометрии и ИК спектроскопии выполнены минералогическо-кристаллохимические исследования карбонатов ряда кальцит—доломит голоценовых осадков малых соленых озер степной зоны Западного Забайкалья. Установлено, что в озерных отложениях Mg-кальциты не образуют непрерывную серию от низко- до высокомагнезиальных разновидностей: нами не обнаружены Mg-кальциты с содержанием в структуре 18 мол.%  $\text{MgCO}_3$  < 30 мол.%. Рассмотрены существующие в настоящее время взгляды на структуру Mg-кальцитов и Са-избыточных доломитов и условия, при которых происходит их формирование в озерных осадках. Анализ имеющихся сведений позволяет сделать следующие выводы: а) разрыв в ряду Mg-кальцитов обусловлен переходом от структур, представляющих собой истинные твердые растворы, к структурам слоистых "доменных" кристаллов; б) смешанослойная структура Са-избыточного доломита более близка структуре высоко-Mg-кальцита, нежели стехиометрического доломита *sensu stricto*; в) в соответствии со структурой и условиями образования

нестехиометрический Са-избыточный доломит следует считать крайним членом ряда магниези-альных кальцитов.

В результате проведенных исследований получены карбонатные записи, содержащие сведения о стратиграфическом распределении Mg-кальцитов и Са-доломитов, в которых количество и соотношение карбонатных фаз определяются величиной отношения Mg/Ca, соленостью и общей щелочностью вод в прошлом, меняющихся в соответствии с климатическими циклами и колебаниями уровня озера. Показана высокая информативность предложенного подхода к палеоклиматическим реконструкциям, базирующегося на минералого-кристаллохимических исследованиях карбонатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-05-00296а) и интеграционных проектов СО РАН № 52-53 и ОНЗ РАН № 4-16.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy. / Ed. R.J. Reeder. – Washington: Mineralogical Society of America, 1983.
2. *Lippmann F.* Sedimentary carbonate minerals. – Berlin—Heidelberg—New York: Springer-Verlag, 1973.
3. *Нечипоренко Г.О., Бондаренко Г.П.* Условия образования морских карбонатов. – М.: Наука, 1988.
4. *Deelman J.C.* <http://www.jcdeelman.demon.nl/dolomite/bookprospectus.html>.
5. *Last W.M., Ginn F.M.* <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1315329>.
6. *Солотчина Э.П., Скляров Е.В., Вологина Е.Г. и др.* // Докл. РАН. – 2008. – **421**, № 3. – С. 391.
7. *Солотчина Э.П., Скляров Е.В., Вологина Е.Г. и др.* // Докл. РАН. – 2011. – **436**, № 6. – С. 814.
8. *Солотчина Э.П., Скляров Е.В., Солотчин П.А. и др.* // Геология и геофизика. – 2012. – **53**, № 12. – С. 1756.
9. *Солотчина Э.П., Скляров Е.В., Солотчин П.А. и др.* // Докл. РАН. – 2013. – **449**, № 1. – С. 80.
10. *Solotchina E.P., Prokopenko A.A., Kuzmin M.I. et al.* // Quatern. Intern. – 2009. – **205**. – P. 38.
11. Солончатые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия, биология. / Ред. Б.Б. Намсараев. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2009.
12. *Солотчина Э.П.* Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. – Новосибирск: Изд-во "Гео", 2009.
13. *Althoff P.L.* // Amer. Mineral. – 1977. – **62**. – P. 772.
14. *Paquette J., Reeder R.J.* // Amer. Mineral. – 1990. – **75**. – P. 1151.
15. *Navrotsky A., Capobianco C.* // Amer. Mineral. – 1987. – **72**. – P. 782.
16. *Drits V.A., McCarty D.K., Sakharov B., Milliken K.L.* // Canad. Mineral. – 2005. – **43**. – P. 1255.
17. *Bischoff W.D., Sharma S.K., Mackenzie F.T.* // Amer. Mineral. – 1985. – **70**. – P. 581.
18. *Dauphin Y.* // Appl. Spectroscop. – 1999. – **53**, N 2. – P. 184.