

С. Л. Вотяков, С. С. Потапов, Д. Р. Борисов,
А. А. Краснобаев

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕХНОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ ИЗ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

*S. L. VOTYAKOV, S. S. POTAPOV, D. R. BORISOV,
A. A. KRASNOBAEV. SPECTROSCOPICAL PROPERTIES
OF TECHNOGENIC CARBONATES FROM OIL-MINING
EQUIPMENTS*

Technogenic carbonates from oil-mining equipments of some deposits of the Western Siberia and Sakhalin have been examined by methods of electronic paramagnetic resonance, X-ray — and thermostimulated luminescence. Technogenic carbonates differ from natural ones by lower brightness of X-ray luminescence, weak effect of light-supply, and weak intensity of the thermostimulated luminescence. This is due to high rate of precipitation of such carbonates under relative low temperature, and short history of their postcrystallization evolution.

Карбонатные, в основном, кальцитовые отложения широко распространены в составе солей из нефтепромыслового оборудования (НПО) ряда нефтеносных провинций и являются главными на месторождениях Западной Сибири [7]. Кристалломорфология и строение типичных агрегатов кальцита из НПО описаны в работе [6], при этом типы и особенности дефектов их структуры практически неизвестны. Настоящая работа частично восполняет этот пробел. Спектроскопические методы исследования, в частности, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и люминесценции, интенсивно развивающиеся в последние годы, дают новую информацию о дефектности структуры карбонатов. В работах [1—3] нами развиты ме-

тодические подходы, примененные в дальнейшем при анализе спектроскопических данных в ряде практически важных геологических задач: для расчленения карбонатных отложений стратотипа рифея Южного Урала [1], изучения типоморфизма кальцитов древних метаморфических пород [8], исследования закономерностей формирования карбонатных отложений на колчеданных месторождениях [3]. В настоящей работе предложенный методический подход использован при исследовании нетрадиционного для минералогии объекта — техногенных карбонатных образований в НПО.

Объекты и методы исследования

Изучены карбонаты из ряда месторождений Западной Сибири (Среднеобская и Предуральская нефтегазоносные области — НГО), а также из месторождения Тунгор, о. Сахалин (табл. 1). Практически все техногенные карбонаты — шестоватые агрегаты и корки — существенно неоднородны [6]. Поэтому для большинства проб нами были изучены вариации спектроскопических свойств по их объему.

ЭПР исследование карбонатов выполнено на спектрометре X-диапазона РЭ-1306 при температуре 300 К, поликристаллические навески проб имели массу 20—30 мг. В качестве эталона использовался кристалл $MgO:Mn$. Интенсивности и ширины (табл. 2) приведены для высокополевой линии сверхтонкой структуры (СТС) центрального перехода тонкой структуры иона Mn^{2+} . Ошибка в измерении интенсивностей линий (I) не превышала 15 %, ширины линий (dH) — 10 %.

Два типичных ЭПР-спектра техногенных кальцитов приведены на рис. 1. Они соответствуют наиболее полярным по своим свойствам образцам из месторождений Тунгор и Мамонтовское. Секстеты линий на ЭПР-спектрах связаны с изоморфным примесным ионом Mn^{2+} в позиции Ca^{2+} в минерале кальците. Параметры спектра Mn^{2+} в техногенных кальцитах близки к таковым в природных разностях. В изученной выборке образцов значительно варьируют интенсивности линий парамагнитного центра (ПЦ) Mn^{2+} , их ширины, а также относительное положение линий на спектре (H1-H2, табл. 2). Вариации ширины линий dH с физической точки зрения отражают вариации в разных кристаллах силы взаимодействия ионов Mn^{2+} между собой и с другими изоморфными ионами (Fe^{2+} , TR^{3+} и др.)

Таблица 1
Место, условия отложения и характеристика изученных техногенных карбонатов

№ п/п	№ пробы	Месторождение	Место отложения	Т° С, Р (атм.)	Скорость отложения мм/год	Морфология и состав	
						7	8
Среднеобская НГО							
1	5(а)	Мамонтовское	НКТ скв. 700 м.	нет данных	нет данных	шестоватые макропористые кальциты	основание шестиков (чистый белый кальцит)
2	5(б)						толовки шестиков (бурый кальцит)
3	62(а)	Мамонтовское	наземные коллектора	30° С, 1 атм.	нет данных	шестоватые корки кальцита толщиной 10 мм	шестоватый слой кальцита в основании корки
4	62(б)						чистый кальцит на наружной поверхности корки
5	63(а)	Мамонтовское	НКТ скв. 2500-2700 м.	65-80° С, 280-300 атм.	1.7	плотный фарфоровидный кальцит	ромбоэдрические гранулы снаружи корки
6	63(б)						мелкопористый кальцит средней частоти корки

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
7	63(в)						плотный массивный белый кальцит в основании корки
8	67	Мамонтовское	наземное об- рудование СПИД	25-30° С, 1 атм.	4.3	тонкие хрупкие корочки кальцита толщиной 0.2 мм	
9	24(а)	Лангелас (Урьевское)	скв.	нет данных	нет данных	толстые пес- товато- полосчатые корки кальци- та	плотный шестоватый кальцит в основании корки
10	24(б)						шестоватый агрегат пониженной плот- ности
11	24(в)						агрегат низкой плот- ности
12	24(г)						шестовато-пористый агрегат
13	36-1	Поточное	скв.	нет данных	нет данных	аратонит-кальцитовые уплощенные оолиты	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
14	20	Советское	НКТ скв.	нет данных	нет данных	светло-серый шестоватый плотный кальцит	
15	7	Усть-Балык	наземное оборудование ГЗУ	30° С, 1 атм.	нет данных	корки кальцита толщиной до 20 мм	
16	1	Самотлор	НКТ скв.	нет данных	нет данных	кальцит, корки	
Предуральская НГО							
17	2	Мортымя-Тетеревское	выкидной коллектор	нет данных	нет данных	кальцит, корки	
Сахалинская НГО							
18	6020	Тунтор	наземное оборудование	нет данных	нет данных	кальцит, корки	

Примечание: НКТ - насосно-компрессорная труба, СППД - система поддержания пластового давления, ГЗУ - групповая замерная установка, скв. - скважина.

Таблица 2

Спектроскопические параметры техногенных карбонатов
из нефтепромыслового оборудования

№ п/п	№ пробы	Тип ЭПР спектра	Юпр (отн. ед.)	dH (Гс)	H1-H2 (Гс)	Грл 300 К (отн. ед.)	Грл 77 К (отн. ед.)	Гтел (отн. ед.)	I(300 К)/I(77 К)
1	5(а)	В	696	12	22	309	330	20	0.93
2	5(б)	В	656	10	19	310	325	20	0.95
3	62(а)	С	474	23	26	25	35	<1	0.72
4	62(б)	С	396	31	32	12.9	18	<1	0.71
5	63(а)	В	872	15	27	434	524	37	0.83
6	63(б)	В	874	12	23	123	154	7	0.8
7	63(в)	В	796	9	21	358	361	61	1.0
8	67	В	323	12	23	110	120	11	0.92
9	24(а)	В	1107	14	25	294	380	3	0.77
10	24(б)	В	1000	11	16	359	451	2.5	0.8
11	24(в)	В	896	14	26	221	299	2.5	0.74
12	24(г)	С	855	20	26	279	316	<1	0.88
13	36-1	D	48	48	34	5	5	<1	1.0
14	20	С	375	17	25	157	196	<1	0.8
15	7	С	244	16	26	76	112	<1	0.68
16	1	В	23	11	22	<0.1	< 0.1	<1	не опред
17	2	A	78	5	20	3	3	<1	1.0
18	6020	A	50	5	25	3	4	<1	0.8

обладающими магнитными моментами. С ростом их содержания, а также содержания марганца, ширина линий ЭПР от Mn^{2+} возрастает [2]. Ширины линий Mn^{2+} также возрастают с ростом общей дефектности кристаллов — с увеличением числа дислокаций, деформаций, внутренних напряжений, при образовании твердых растворов в ряду $CaCO_3-MeCO_3$ ($Me = Sr, Ba, Mg$ и др. [10]). В последнем случае уширение связано с изменением размерных параметров координационных полиэдров MnO_6 ; согласно данным, полученным в работе [10] для синтетических образцов кальцита с магнием, зависимость dH от содержания MgO имеет прямо пропорциональный характер. Повышенные значения dH должны быть типичны и для гидрокальцитов. Для техногенных карбонатов выделить основной фактор, определяющий ширину линии, затруднительно. По-видимому, ширина определяется совместным суперпозиционным воздействием целого ряда перечисленных

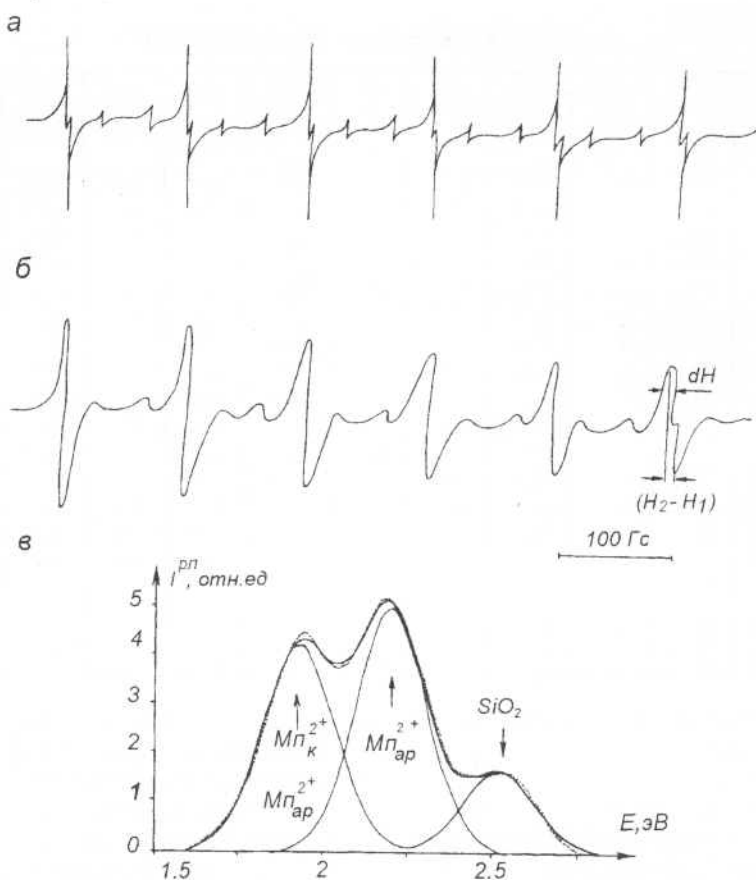


Рис 1. Типичные спектры ЭПР кальцитов месторождения Тунгор (а) и Мамонтовское (б); спектр рентгенолюминесценции и разложение его на составляющие компоненты арагонит-кальцитовых оолитов месторождения Поточное (в). Температура наблюдения 300 К (а, б) и 77 К (в); $Mn^{2+}_к$; $Mn^{2+}_{ар}$ — полосы РЛ ионов Mn^{2+} в структурах кальцита и арагонита, соответственно; SiO_2 —полоса свечения фазовой примеси кварца.

факторов. Для удобства анализа экспериментальных данных следуя [2] нами использовалась качественная классификация образцов по величине ширины линии: выделено пять (А-Е) типов спектров. В карбонатах первых четырех

типов ширина индивидуальных линий в спектре Mn^{2+} меняется от 0.7—0.8 до 30—32 Гс. У карбонатов Е-типа наблюдается широкая линия с неразрешенной СТС. Заметим, что среди техногенных кальцитов встречены лишь А-С типы спектров (табл. 2).

Особо отметим ЭПР-спектры арагонит-кальцитовых оолитов Поточного месторождения: для них характерно значительное уширение линий. Однако последнее может быть обусловлено не только повышенной дефектностью кальцитовой матрицы, но и эффектом суперпозиции — наложения линий от иона Mn^{2+} в структуре кальцита и в структуре арагонита. Ранее [11] были исследованы ЭПР-спектры иона Mn^{2+} в биогенном арагоните; авторами получены следующие значения констант спектра: $g_{iso} = 2.006 + 0.001$, $A_{iso} = 94 + 1.0$ Гс, $D = 250 + 10$ Гс, $E = 42 + 5$ Гс. Напомним, что в кальците $g = 2.0018 + 0.001$, $A = 94 + 1$ Гс, $D = 91 + 1$ Гс. Выполненное нами исследование природных хемогенных арагонитов показало, что в них сигналов от иона Mn^{2+} не наблюдается. Но это не исключает возможность его появления в техногенных разностях.

Люминесцентные эксперименты были выполнены на установке, собранной на базе дифракционного монохроматора МДР-2 с фотоэлектрической регистрацией сигналов; образцы в порошкообразном виде помещались в специальный вакуумный криостат, позволяющий регулировать температуру образца в диапазоне 77—600 К; рентгеновское возбуждение осуществлялось от аппарата УРС-55, трубка БСВ-2-Сu. Кривые интегральной термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и ее спектрального состава получены при нагревании образцов, облученных рентгеном при 77 К, со скоростью 0.2 К/с. В качестве светоприемника использовался ФЭУ-79, чувствительный в диапазоне 300—830 нм. Сигнал с ФЭУ поступал на цифровой вольтметр. Второй вольтметр регистрировал либо значение длин волн излучения (в экспериментах по рентгеностимулированной люминесценции — РЛ), либо температуру образца (в экспериментах по ТСЛ). Через блок сопряжения регистрируемые сигналы заносились в файл стандартного DBF-формата в базу данных на персональном компьютере IBM PC AT. Полученные цифровые спектры обрабатывались программой, где вводилась поправка на нелинейность термпары, удалялись случайные выбросы, спектры РЛ или ТСЛ пересчитывались в энергетический масштаб, а затем

анализировались методом нелинейной регрессии. Для аппроксимации спектров РЛ и ТСЛ нами использовались кривые гауссовой формы, последние удовлетворительно описывали экспериментальные данные.

Подавляющее большинство изученных нами техногенных карбонатов характеризовалось люминесценцией при рентгеновском возбуждении. В спектрах их РЛ при комнатной температуре выделяется одна полоса с $\lambda_{\text{макс.}} = 620\text{—}626$ нм, шириной 0.29 эв, связанная с излучением иона Mn^{2+} [2]. Параметры спектра РЛ Mn^{2+} в техногенных кальцитах близки к таковым в природных разностях.

В изученных техногенных карбонатах значимо варьирует яркость люминесценции. Она определяется суперпозиционным действием двух основных факторов — содержанием иона «люминогена» Mn^{2+} и ионов-тушителей свечения, к каковым относятся в первую очередь ионы Fe^{2+} . Зависимость яркости от содержания Mn^{2+} при его малых концентрациях имеет прямо пропорциональный характер [2]. Рост содержания ионов Fe^{2+} действует в противоположную сторону. Наличие двух встречных факторов, влияющих на яркость центра люминесценции (ЦЛ) Mn^{2+} , накладывает определенные ограничения на использование параметра интенсивности РЛ при сравнении образцов. Более корректно использовать при сравнении относительные параметры спектра РЛ, в частности, отношения яркостей свечения Mn^{2+} при разных температурах наблюдения. Как установлено нами, интенсивность свечения Mn^{2+} в спектре РЛ существенно зависит от температуры наблюдения в области 77—300 К [2]. По этому признаку нами выделялось два типа карбонатов: первый характеризуется возрастающей, а второй убывающей зависимостью яркости свечения при снижении температуры наблюдения от 300 до 77 К. При этом происходит также сдвиг максимума полосы в длинноволновую область от 620—626 нм до 639—640 нм и уменьшение ее ширины от 0.29 до 0.21 эв. Физическая природа эффекта тушения (разгорания) яркости РЛ, в частности, его связь с концентрацией примесных ионов Mn^{2+} и других типов точечных дефектов вскрыта в работе [2]. Показано, что введенный нами параметр W , равный отношению яркостей РЛ при комнатной (300 К) и азотной (77 К) температурах, обратно пропорционален степени дефектности образцов.

Особо отметим люминесценцию арагонит-кальцитовых оолитов: при 300 К их спектр обусловлен ионами Mn^{2+} в кальците; напротив, при 77 К наряду с полосой от иона Mn^{2+} в кальците проявляется дополнительная широкая полоса с максимумом в области 550 нм, шириной порядка 0.24 эв (рис. 1). Ранее [9] подобная полоса была приписана электронному переходу $4T_2 \rightarrow 6A_1$ иона Mn^{2+} в арагонитовой матрице. Наряду с отмеченной полосой А. Н. Таращаном [9] в арагонитах наблюдалась также полоса с максимумом 625 нм, приписанная им переходу $4T_1 \rightarrow 6A_1$. В изученных нами арагонит-кальцитовых оолитах вторая полоса также присутствует (рис. 1), однако по своим параметрам она полностью совпадает с таковой у иона Mn^{2+} в кальците. Это не позволяет однозначно решить вопрос о ее принадлежности к той или иной минеральной фазе.

Интегральная яркость ТСЛ у техногенных кальцитов, как правило, слабая (у части образцов ТСЛ вообще отсутствует, табл. 2). На кривых ТСЛ регистрируется один пик при 302—318 К, шириной порядка 70 К; центр свечения — примесный ион Mn^{2+} . О наблюдении подобного пика ТСЛ в природных карбонатах сообщалось в работах [5], однако модели соответствующих центров захвата (ЦЗ) остаются открытыми.

Результаты и их обсуждение

Наиболее наглядно вариации экспериментальных данных по техногенным карбонатам можно представить на двух диаграммах (рис. 2, 3). На первой из них демонстрируется соотношение ширины линии ЭПР иона Mn^{2+} (dH) и параметра W , равного отношению яркостей РЛ иона Mn^{2+} при 300 и 77 К. Точки, соответствующие техногенным кальцитам Тунгорского месторождения о. Сахалин, а также Мартымя-Тетеревского Предуральской НГО, расположены в поле II, соответствующем образцам средней дефектности [4]; все кальциты из месторождений Среднеобской НГО расположены в полях III—IV (повышенной и высокой дефектности). Заметим при этом, что исследованные нами ранее природные кальциты (более 1000 проб) образуют на диаграмме единый тренд [4] (техногенные расположены в рамках этого тренда, ограниченного линиями AA и BB на рис. 2). Он начинается (поле I) с низкодефектных образцов, характеризующихся малыми (0.5—1.5 Гс) значениями ширины dH и высокими (существенно боль-

ше единицы) значениями параметра W , что соответствует случаю значительного тушения яркости РЛ иона Mn^{2+} при охлаждении образцов от 300 до 77 К. В поле I расположено подавляющее большинство мраморизованных разностей. Тренд продолжают образцы средней и повышенной дефектности (поля II и III) со значениями $dH = 1.5-5$ Гс, $W = 2.0-1.0$ и $dH = 5-15$ Гс, $W = 0.7-1.0$ соответственно. Поля II и III образованы природными осадочными кальцитами, а также техногенными разностями. В поле II расположены также некоторые мраморизованные природные разности. В конце тренда расположены высокодефектные образцы (поле IV), характеризующиеся высокими (более 15 Гс) значениями ширины линии dH и низкими (существенно меньше единицы) значениями параметра W , что соответствует случаю разгорания яркости РЛ иона Mn^{2+} при охлаждении. Высокодефектные природные разности представлены преимущественно кальцитами из высокотемпературных карбонатитов, гидротермальной серии медноколчеданных месторождений, хрусталеносных жил и др. Наиболее высокодефектны отдельные техногенные кальциты из Мамонтовского месторождения (проба МАМН-62). Высокодефектные разности содержат наибольшее количество изоморфных примесей ионов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , и др. и соответствуют, как правило, высокотемпературным условиям образования в присутствии флюидов, обогащенных рудными элементами. Ранее [4] нами было показано, что наиболее полярные низко- и высокодефектные природные разности кальцитов характеризуются по данным ДТА различными значениями температуры диссоциации молекулы $CaCO_3$, различными параметрами ячейки (в частности, параметр c_0 снижается от 17.062 Å в низкодефектных до 17.030 Å в высокодефектных) и другими, традиционно измеряемыми физическими константами минерала.

Установленная эмпирическая закономерность по вариациям дефектности кальцитов связана с особенностями (в первую очередь с температурой) их образования и условиями эволюции (фазией метаморфических преобразований, составом флюидов при метасоматозе и др.).

Техногенные карбонаты характеризуются средней-высокой дефектностью (рис. 2, 3), причем в процессе роста кристаллов она может значительно изменяться. В част-

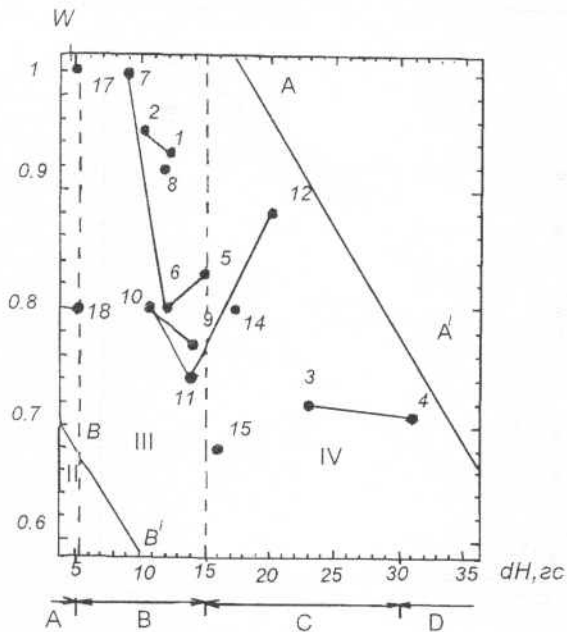


Рис. 2. Соотношение ширины (dH) линии ЭПР иона Mn^{2+} и температурного параметра рентгенолюминесценции (W) в техногенных кальцитах из нефтепромыслового оборудования. А, В, С, D — типы ЭПР-спектров. Линии AA' и BB' ограничивают поля распространения природных кальцитов. Номера проб согласно табл. 1. Прямыми соединены точки, соответствующие различным зонам одного образца.

ности, для фарфоровидного кальцита Мамонтовского месторождения на конечной стадии роста у ромбоэдрических гранул дефектность максимальна, начальный плотный кальцит белого цвета наименее дефектен. В шестоватых агрегатах Мамонтовского месторождения неоднородность свойств по зонам роста кристаллов незначительна. В образце из месторождения Лангепас колебания дефектности определяются индивидуальными условиями техногенного минералообразования. Явной зависимости дефект-

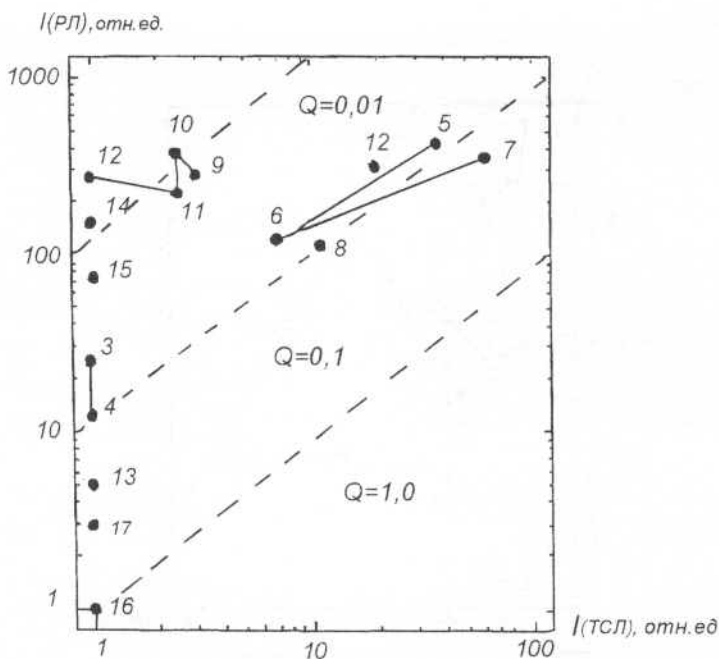


Рис. 3. Соотношение яркостей термостимулированной (пик 330 К) и рентгеностимулированной люминесценции ионов Mn^{2+} в техногенных кальцитах. Условные обозначения те же, что на рис. 2.

ности карбонатов от Р-Т условий, химизма среды и скорости роста кристаллов установить не удастся, по видимому, из-за суперпозиционного воздействия. Относительно высокие Р-Т условия их роста (до 280—300 атм и 65—80°С на подземных участках), при которых происходит эффективный захват в структуру кальцита ионов примесей, высокое содержание последних в пластовых и буровых водах стимулирует рост кальцитов повышенной дефектности. Временные колебания перечисленных параметров вызывают колебания их свойств по зонам роста.

На другой предложенной диаграмме (рис. 3) демонстрируется соотношение интенсивности полосы излучения ионов Mn^{2+} в пике ТСЛ 300—350 К и яркости РЛ ионов Mn^{2+} при этих же температурах. Часть техногенных каль-

цитов, практически не обладающих ТСЛ, лежит на оси ординат. У люминесцирующих образцов яркость ТСЛ, как правило, невысокая. Заметим, что природные кальциты заполняют на диаграмме поле между изолиниями с отношениями $Q = I(\text{ТСЛ})/I(\text{РЛ}) = 0.01-1.0$. Согласно [2] отношение Q характеризует концентрацию оптически активных центров захвата, связанных с указанным выше пиком ТСЛ. Таким образом образцы вдоль изолиний ($Q = \text{const}$) характеризуются близкими содержаниями этих центров, т. е. близким уровнем дефектности. Нами отмечено, что природные метаморфизованные разности образуют серию в области изолинии $Q = 1.0$; осадочные — поле между изолиниями $Q = 0.4-1.0$; гидротермально-осадочные — поле между изолиниями $Q = 0.01-0.4$. В техногенных кальцитах значения Q составляют $0-0.5$, т. е. по указанному параметру они сопоставимы с осадочными и гидротермально-осадочными природными кальцитами.

Выводы

Методами электронного парамагнитного резонанса, рентгено-, термостимулированной люминесценции изучены техногенные карбонаты из нефтепромыслового оборудования ряда месторождений Западной Сибири и Сахалина. Показано, что для кальцитов этого генезиса типичен примесный изоморфный ион Mn^{2+} , но при этом параметры его спектров ЭПР и люминесценции существенно варьируют как по объему отдельных проб, так и по образцам из разных обстановок осадконакопления. Полученные данные использованы для оценки степени дефектности техногенных кальцитов; показано, что она определяется суперпозиционным воздействием температуры, давления, скорости роста кристаллов, состава пластовых и буровых вод. Сопоставление с природными осадочными и гидротермально-осадочными кальцитами указывает на близость их некоторых свойств с техногенными. Имеющиеся различия, в первую очередь по эффекту светозапасания и ТСЛ, отражают специфику условий техногенного минералообразования в НПО: большую скорость отложения при относительно низкой температуре, непродолжительную историю их посткристаллизационной эволюции. Представляется перспективным продолжить работу по исследованию техногенных карбонатов из других нефтегазоносных регионов с целью установления количественных связей между условиями их осаждения и спектроскопическими свойствами. Интересно

также сопоставление со спектроскопическими свойствами кальцитов современных пещерных образований, травертинов и гидротерм.

Авторы благодарны Н. В. Паршиной за подготовку иллюстраций к публикации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-05-8457).

Литература

1. *Вотьяков С. Л., Козлов В. И., Алферов А. А. и др.* Спектроскопия карбонатных отложений стратотипа рифея Южного Урала. Уфа: УрО АН СССР, 1991.
2. *Вотьяков С. Л., Краснобаев А. А., Крохалев В. Я.* Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993.
3. *Вотьяков С. Л., Масленников В. В., Борисов Д. Р., Крохалев В. Я.* Спектроскопические особенности карбонатов колчеданоносных палеогидротермальных полей Южного Урала // Уральский минералогический сборник, № 3, 1994. С. 142—149.
4. *Вотьяков С. Л., Борисов Д. Р., Краснобаев А. А.* Спектроскопия как основа для типизации карбонатных минералов. Ежегодник-94, Екатеринбург, 1995, в печати.
5. *Медлин У.* Природа ловушек и эмиссионных центров в термолюминесцирующих горных породах // Физика минералов. М: Мир, 1971. С. 87—111.
6. *Потапов С. С., Кузнецов Н. П.* О кальците из нефтепромыслового оборудования // Минералы месторождений и зон техногенеза рудных районов Урала. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. С. 123—129.
7. *Потапов С. С.* Минералогия солевых отложений в скважинах и другом нефтепромысловом оборудовании месторождений Западной Сибири: Дис. канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург, 1993.
8. *Рассказова А. Д., Ленных В. И., Вотьяков С. Л., Поляков В. О.* Малоизученные минералы древних метаморфических карбонатных пород ильмено-вишневогорского комплекса // Минералы и минеральное сырье Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. С. 46—57.

9. Таращан А. Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978.
10. Angus J. G., Raynor B., Robson M. Reliability of experimental partition coefficients in carbonate systems evidence for inhomogenous distribution of impurity cations // Chem.Geology. 1979. V. 27. P. 181—205.
11. White L. K., Szabo A., Carkner P., Chasteen N. D. An electron paramagnetic resonance study of manganese(II) in the aragonite lattice of a clam shell, *Mya arenaria* // The Journal of Physical Chemistry. 1977. V. 81. №. 14. P. 1420—1424.