

УДК 549:54

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ
ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ© 2019 г. Н. А. Пальчик^{1,*}, Т. Н. Мороз¹, Л. В. Мирошниченко¹¹ Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

* E-mail: nadezhda@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 27.02.2017 г.

После доработки 08.06.2017 г.

Принята к публикации 23.06.2017 г.

Проведен кристаллохимический анализ синтетических литийсодержащих слоистых силикатов. Показано, что эти соединения обладают уникальными свойствами и структурными характеристиками. По рентгенодифракционным данным исходный материал представлял собой слоистую структуру. После наполнения этиленгликолем существенно уменьшилась интенсивность рефлекса, соответствующего межплоскостному расстоянию $d_{001} = 12.3 \text{ \AA}$, и появились два дополнительных пика: интенсивный ($d = 16.8 \text{ \AA}$) и слабый ($d = 14.7 \text{ \AA}$), что свидетельствует о возможном присутствии в образце трех слоистых фаз с разными сорбционными свойствами. Образцы легко абсорбируют влагу из воздуха. Область валентных колебаний групп ОН в ИК-спектрах синтезированных образцов соответствует спектру адсорбированной воды.

DOI: 10.1134/S0023476119030226

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллохимические особенности литиевых слоистых силикатов и их свойства привлекают внимание научного сообщества более полувека [1–5], но не всегда ясно, какие изменения происходят в этих структурах и как меняются свойства соединений при вхождении одновалентного лития в решетку кристаллов. В книге “Систематика природных силикатов” [6] Г.Б. Бокий в разделе, посвященном семейству /6418 (сметитов) и смешаннослойных силикатов, литийсодержащие виды выделяет особняком. Авторами [7–9] было показано, что в сметитах при внедрении лития даже частично в позиции катионов межслоевого пространства и/или октаэдров изменяется отрицательный заряд основного слоя. Это сопровождается изменением свойств минерала, например проявляются гидрофобные свойства, и затрагивает механизм сорбции алкиламмониевых катионов в межслоевом пространстве (рис. 1а). Одновалентные обменные катионы в межслоевых промежутках слоистых силикатов находятся вблизи поверхности кремнекислородных тетраэдров и даже слегка утоплены в гексагональных петлях, образуемых основаниями тетраэдрических сеток (рис. 1б) [10]. Поэтому они более прочно связаны с поверхностью силикатных слоев и компенсируют один отрицательный заряд, обусловленный замещением, например, одного иона Fe^{3+} на Mg^{2+} в октаэдрах. В случае замещения в октаэдриче-

ских позициях Mg^{2+} на Li^{+} сметит становится либо триоктаэдрическим аналогом монтмориллонита, либо промежуточным по составу между ди- и триоктаэдрическими разновидностями [10]. Последний вариант наблюдается в исследуемых в настоящей работе синтетических литийсодержащих слоистых силикатах.

При синтезе фторфлогопита, незаменимого во многих отраслях материала благодаря уникальному сочетанию его технических свойств, была сделана попытка вместо калия в межслоевое про-

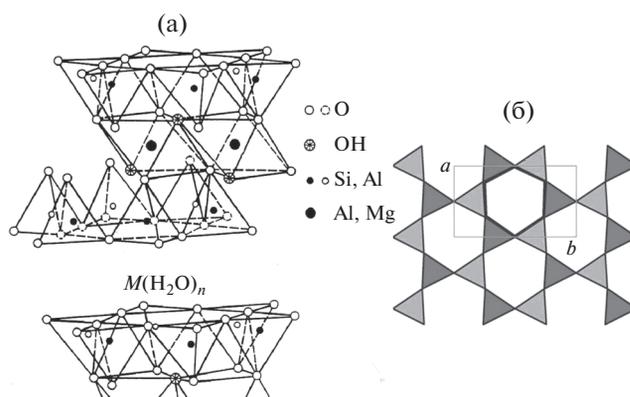


Рис. 1. Структура минералов группы сметита: а – схематическое изображение, б – проекция на плоскость (001), основания тетраэдров формируют гексагональные сетки в межслоевом пространстве.

странство внедрить литий, а также частично заменить магний в октаэдре литием, чтобы получить триоктаэдрическую слюду с формулой $\text{Li}(\text{Mg}_2\text{Li})[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$. Всего было проведено более двухсот экспериментов по синтезу слюд в широком диапазоне изоморфных замещений во всех кристаллографических позициях катионов [11]. Было обнаружено, что при изменении условий процессов кристаллизации Li-фторфлогопита (температуры, давления, состава шихты) неоднократно возникали несмешивающиеся фазы разного состава. Несколько синтезированных образцов литиевых слоистых силикатов заметно отличались по рентгенографическим данным и данным ИК-спектроскопии от фторфлогопита и имели необычные для этого минерала свойства. Образцы легко абсорбировали влагу из воздуха, а в воде набухали до желеобразного состояния, образуя коллоидный раствор. При высушивании раствора на воздухе снова возвращалось кристаллическое состояние с меняющимся количеством молекул воды в межслоевом пространстве, что и привлекло внимание исследователей.

Цель настоящей работы – исследование кристаллохимических характеристик синтезированных слоистых литийсодержащих фторсиликатов, взаимодействия их с органическими молекулами, поведения при термическом воздействии методами рентгенографии, колебательной спектроскопии, термического и микронзондового анализов и растровой электронной микроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили образцы, синтезированные по методике, описанной А.А. Бобр-Сергеевым [11], который изучал возможности синтеза фторфлогопита и изоморфных замещений практически во всех кристаллографических позициях в его структуре. Фтористые слюды можно получать как методом кристаллизации из расплавов при обычном атмосферном давлении, так и при высоких давлениях и температурах. Но в последнем случае наряду с фтором в структуру слюды будет входить группа OH^- , что отрицательно сказывается на ее технических свойствах. В настоящей работе кристаллизацию слюд проводили без затравок, при атмосферном давлении путем очень медленного снижения температуры (в интервале 1380–1350°C). Для получения литийсодержащих фторфлогопитов в состав шихты помимо мольных долей оксидов кремния (SiO_2), алюминия (Al_2O_3), магния (MgO) и других элементов вводили фториды разных элементов, в том числе лития (LiF), магния (MgF_2), калия (KF), например $4\text{SiO}_2 \cdot 0.25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.75\text{MgO} \cdot 0.5\text{KF} \cdot 1\text{LiF}$.

Для определения фазового состава кристаллических веществ и структурного состояния исследуемых объектов использована порошковая рентгеновская дифрактометрия, которая также позволяет определять количественные соотношения фаз, характеристики тонкой кристаллической структуры и кристаллохимические особенности минералов и синтезированных образцов. Рентгеновские исследования проводили на порошковом дифрактометре ARL X'TRA фирмы Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария, (излучение CuK_α). Дифракционные картины получены в интервале углов 2θ от 2° до 65° с шагом 0.05°, время сканирования в точке 5 с. Выявление структурных свойств исследуемых объектов потребовало применения специальных методик, таких как наполнение образцов этиленгликолем и температурная обработка при 550°C в течение 1 ч.

Уточнение состояния синтезированных образцов, определение формы вхождения и типа “воды” в них проведены методом ИК-спектроскопии. Спектры записывали на фурье-спектрометре фирмы Bruker VERTEX 70 FT IR в области 400–4000 cm^{-1} , был использован программный пакет OPUS. Образцы для ИК-спектроскопии готовили методом прессования таблеток с KBr.

Термический анализ выполнен на дериватографе Q-1500D в режиме линейного нагрева, а также в квазиравновесных условиях. Чувствительность дифференциального термического и гравиметрического анализа в этом режиме – 1/5, эталон – Al_2O_3 , скорость нагревания 15 град/мин, максимальная температура нагрева 1400°C. Эксперимент в квазиравновесном режиме проводился в коническом тигле ($P = 0.7$ атм.) с заданной постоянной скоростью разложения 0.5 мг/мин. Навеска образца в обоих режимах была равна 100 мг, в случае термогравиметрического анализа навеска составляла 50 мг. Для изучения термодинамических свойств также использовали дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1Phoenix. ДСК-измерения образцов проводили методом теплового потока при постоянной скорости нагрева 6 град/мин в открытом алюминиевом тигле [12].

Уточнение морфологических особенностей и химического состава на уровне отдельных кристаллитов проведено с использованием электронных микроскопов LEO1430VP с приставкой EDX OXFORD, CAMEBAX, Jem-100CX (ЦКП СО РАН). Содержание лития в образцах определено методом атомно-абсорбционной спектроскопии по методике НСАМ № 155-ХС-1.

Инструментальные исследования проведены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе кристаллизации Li-фторфлогопита неоднократно возникали несмешивающиеся фазы разного состава [11]. По рентгенодифракционным данным и данным ИК-спектроскопии несколько синтезированных образцов литиевых слоистых силикатов (порядка десяти) заметно отличались от фторфлогопита и имели необычные для этого минерала свойства. Из них для исследований были отобраны два образца (№ 196а и 198б), в которых присутствовали примеси амфибола (менее 5%), кварца SiO_2 (~5%) и калиевого полевого шпата (1–3%) в меньших количествах, чем в других образцах (рис. 2). Амфибол в данных образцах в соответствии с межплоскостным расстоянием 8.29 Å представлен, вероятнее всего, грюнеритом $(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, а калиевый полевой шпат – ортоклазом $\text{K}(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$. Макроскопически полученные образцы представляют собой белое, почти порошкообразное вещество, с кристаллитами размером до 1 мм в форме прозрачных чешуек (рис. 3). Образцы легко абсорбировали влагу из воздуха, а в воде набухали до желеобразного состояния, образуя коллоидный раствор. При высушивании раствора на воздухе образцы возвращаются в кристаллическое состояние с меняющимся количеством водных молекул в межслоевом пространстве, что отчетливо проявляется в ИК-спектрах. Область валентных колебаний ОН-групп в ИК-спектрах синтезированных образцов показана на рис. 4а (вставка) и 4б, она соответствует спектру адсорбированной воды, перекрывающемуся с колебаниями ОН-групп в смектите и слюде.

По рентгенодифракционным данным исходные материалы представляли собой слоистую структуру, межплоскостное расстояние $d_{001} = 12.3 \text{ \AA}$. Присутствовали рефлексы 001 всех порядков – до 00 10 (рис. 2, кривая 1). Межплоскостное расстояние $d_{060} = 1.514 \text{ \AA}$ и параметр $b = 9.08 \text{ \AA}$ соответствуют крайним членам ряда диоктаэдрических смектитов [13–15]. Согласно исследованиям ряда авторов, литийсодержащие смектиты чаще всего имеют структуру триоктаэдрического типа либо промежуточного между ди- и триоктаэдрическим политипами [10, 16, 17]. При наполнении образцов этиленгликолем интенсивность рефлекса 001 существенно уменьшилась и появились два дополнительных пика – сильный ($d_{001} = 16.8 \text{ \AA}$) и слабый ($d_{001} = 14.7 \text{ \AA}$) (рис. 2, кривая 2), что свидетельствует о присутствии в образце трех слоистых фаз. После отжига образца при 550°C в течение 1 ч полоса 001 сдвигается в сторону больших углов, и появляются два рефлекса ($d = 12.28$ и 9.68 \AA) (рис. 2, кривая 3). Следовательно, в образце присутствуют три слоистых силиката с разными свойствами. Один из них имеет мобильные блоки и обладает свойствами минералов смекти-

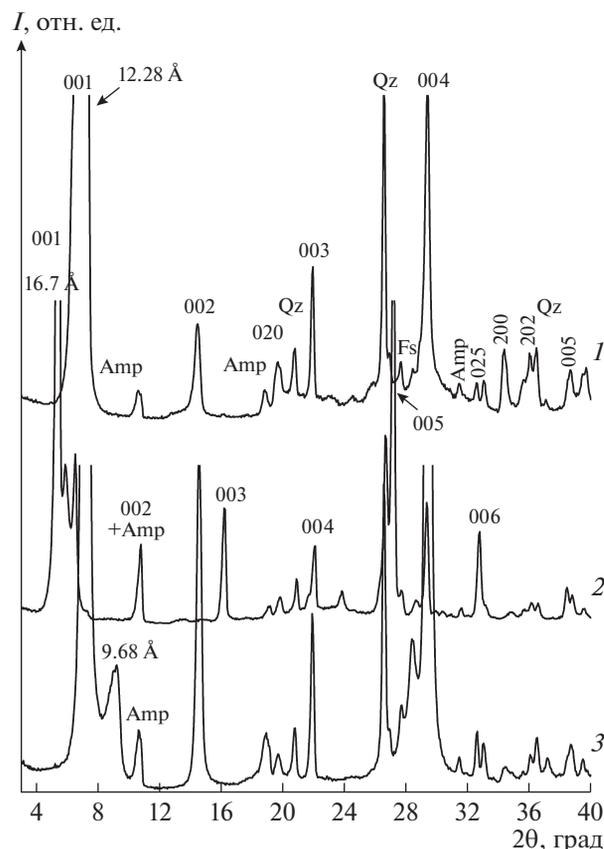


Рис. 2. Дифрактограммы синтетического образца: исходного (1), $T = 20^\circ\text{C}$; после наполнения этиленгликолем (2); после отжига при 550°C (3). Все рефлексы hkl относятся к литиевому силикату, Amp – амфибол, Qz – кварц, Fs – полевой шпат.

товой группы, другой – стабильный ($d = 12.3 \text{ \AA}$) и, возможно, третий является смешаннослойным соединением первых двух ($d = 14.7 \text{ \AA}$ после наполнения этиленгликолем, $d = 12.3 \text{ \AA}$ после температурной обработки). Смешаннослойные образования широко распространены в природных глинистых минералах [10]. Формирование этих структур происходит в результате чередования разных блоков, например слюды и смектита, слюды и вермикулита, смектита и хлорита. Рентгенограммы исходных синтетических образцов существенно отличаются от природных слоистых силикатов, будь то слюды или смектиты из кор выветривания либо донных морских и океанических образований, поскольку отсутствуют рефлексы и полосы двумерной дифракции в области углов 2θ 19° – 20° и 34° – 35° для $\text{CuK}\alpha$ -излучения [18–20]. По результатам микронзондового анализа отдельных прозрачных чешуек образцов (таблица 1) рассчитаны их кристаллохимические формулы (по катионам) для структуры смектита триоктаэдрического типа [21]: обр. 196: $(\text{K}_{0.07}\text{Na}_{0.15}\text{Li}_{0.24}\text{Ca}_{0.06})_{0.52}(\text{Mg}_{2.46}\text{Li}_{0.51}\text{Fe}_{0.03})_3(\text{Si}_{3.95}\text{Al}_{0.05})_4$

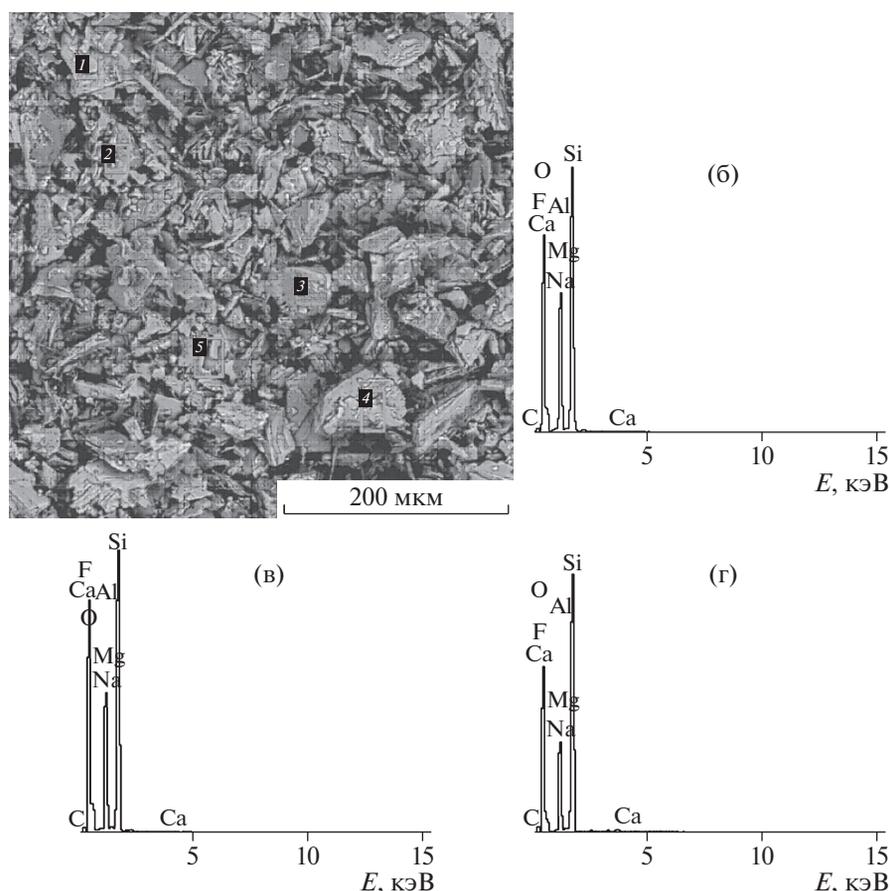


Рис. 3. Чешуйчатая морфология синтетического Li силиката (а) и энергодисперсионные спектры, полученные для ряда точек: б – 1; в – 2; г – 4.

$O_{10}(F_{1.9}O_{0.1})_2 \cdot nH_2O$; обр. 198: $(K_{0.04}Na_{0.14}Li_{0.12}Ca_{0.13})_{0.43}(Mg_{2.41}Li_{0.56}Al_{0.03})_3Si_4O_{10}(F_{1.89}O_{0.11})_2 \cdot nH_2O$.

Содержание лития в образцах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Количество молекул воды в межслоевом промежутке определяется природой обменного катиона, его валентностью, размером ионного радиуса, а также относительной влажностью воздуха и рядом других факторов.

В ИК-спектрах изученных образцов помимо полос, соответствующих структуре слюды флогопитового типа и смектитового вещества диоктаэдрического типа, присутствуют полосы валент-

ных и деформационных колебаний связей Si–O примеси кварца, а именно: полоса 1087 см^{-1} и характеристический, менее интенсивный дублет $\sim 780, 798\text{ см}^{-1}$, полосы ~ 695 и 473 см^{-1} (рис. 4, кривые 1, 2). Для сравнения приведен спектр природного флогопита (рис. 4, кривая 3) [22, 23]. Валентные колебания связей Si–O литийсодержащих смектитов проявляются в области волновых чисел от ~ 1038 до $\sim 1047\text{ см}^{-1}$ при содержании лития от 0.09 до 0.67 формульных единиц, рассчитанных на $O_{20}(OH)_4$ соответственно [24]. Эти изменения в ИК-спектрах предполагают, что литий занимает позиции в узлах гексагональной сетки в

Таблица 1. Химический состав синтетических слоистых силикатов по результатам микрозондового анализа и атомно-абсорбционной спектрометрии (мас. %)

Образец	Элементы									Сумма*
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	Li	F	
196	51.83	0.61	22.57	0.696	0.33	1.21	0.877	2.8	8.93	89.85
198	55.61	0.182	21.53	1.68	–	0.948	0.457	2.4	8.26	91.07

* Количество межслоевой воды определяется разностью 100% и суммы.

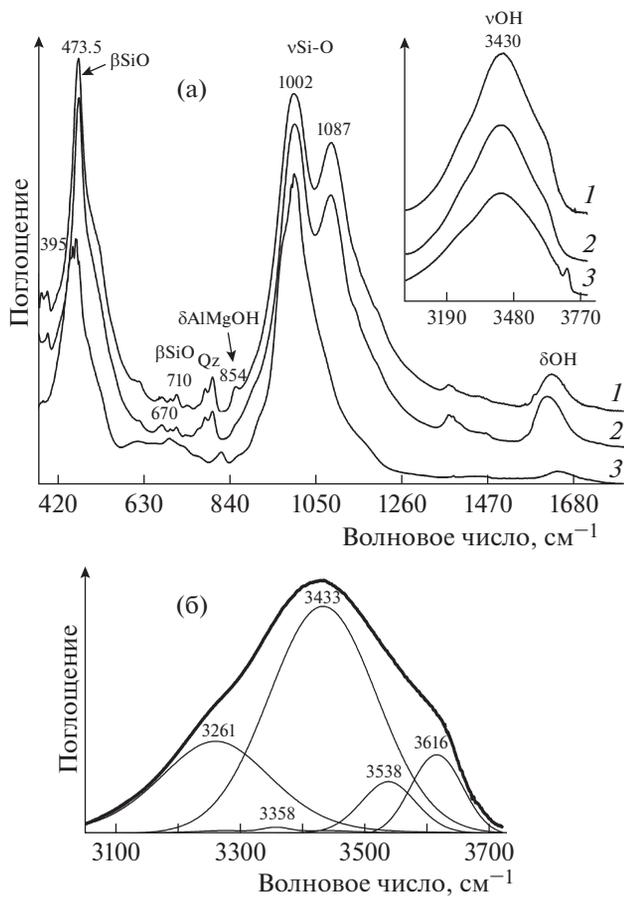


Рис. 4. ИК-спектры (а) синтетических образцов 196 (1), 198 (2) и природного флогопита (3). На вставке – область валентных колебаний ОН-групп. Разложение фрагмента ИК-спектра (б) синтетического образца 198 в области валентных колебаний ОН-групп.

тетраэдрических слоях (рис. 16). В регистрируемых спектрах в этой области наблюдается широкая полоса, перекрывающаяся со спектрами примесных фаз кварца и амфибола (рис. 4). В области волновых чисел $\sim 854 \text{ см}^{-1}$ ИК-спектра исследуемого вещества фиксируется полоса, которая не перекрывается с другими и соответствует колебаниям связи AlMgOH в спектре смектита при содержании лития до 0.67 формульных единиц [24] (рис. 4, кривая 1). Область валентных колебаний ОН-групп в ИК-спектрах синтезированных образцов характеризуется широкой полосой 3400 см^{-1} адсорбированной воды, перекрывающейся с валентными колебаниями ОН-групп в смектите и слюде (рис. 4, вставка, кривые 1, 2). Разложение полосы валентных колебаний ОН-групп на компоненты предполагает, что полоса 3433 см^{-1} соответствует спектру адсорбированной и межслоевой воды. Полосы в области 3538 и 3616 см^{-1} обусловлены ОН-группами в смектите и слюде соответственно, слабо связанными с по-

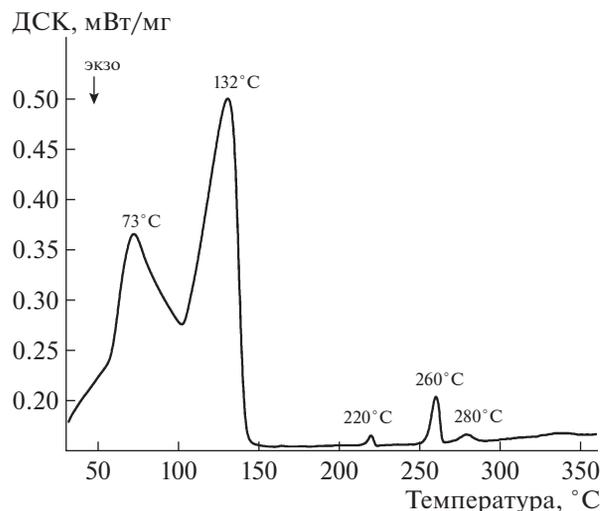


Рис. 5. Кривая ДСК литийсодержащего синтетического образца 198.

верхностными атомами кислорода. Полосы в области волновых чисел $3300\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ относятся к ОН-группам водородной связи вода–вода (рис. 5) [25, 26].

На кривой дифференциальной термогравиметрии образца 198 регистрируется эндотермический эффект в диапазоне $140\text{--}200^\circ\text{C}$, соответствующий максимальной потере воды в межслоевом пространстве, тогда как у природных смектитов присутствует только один пик около 140°C [27, 28]. На температурной зависимости сигнала ДСК (рис. 5) проявились тепловые аномалии, соответствующие удалению адсорбированной воды при температуре около 73°C . Максимальная потеря воды в межслоевом пространстве зарегистрирована при температуре около 132°C . Также наблюдались эндотермические пики в диапазоне температур $220\text{--}280^\circ\text{C}$, обусловленные дальнейшей потерей координационно-связанных молекул воды.

Таким образом, термический анализ подтверждает наличие структур с мобильными блоками, одна из них подобна смектитовой, другая, по-видимому, является смешаннослойной фазой, третья – стабильная.

Ранее было показано, что в природных системах в ходе элювиального процесса по мере выветривания кимберлита – превращения из плотного в глинистую массу – минеральное вещество также проходит несколько стадий преобразования, и практически во всех случаях через кристаллизацию ряда смешаннослойных минералов [6] с разным соотношением слоев слюда–вермикулит, слюда–смектит и “чистого” смектита [29, 30].

Таким образом, исследованные синтетические литийсодержащие слоистые силикаты уникаль-

ны по своим свойствам и структурным характеристикам. Исходный материал представлял собой слоистую структуру, межплоскостное расстояние $d_{001} = 12.3 \text{ \AA}$, присутствовали рефлексы 001 до десятого порядка. При наполнении этиленгликолем интенсивность рефлекса 001 первого порядка существенно уменьшилась и появились два дополнительных пика: сильный ($d = 16.8 \text{ \AA}$) и слабый ($d = 14.7 \text{ \AA}$), что подтверждает присутствие в образце трех слоистых фаз. В отличие от природных смектитов у этих образцов отсутствовали полосы двумерной дифракции в области углов 2θ 19° – 20° и 34° – 35° ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Образцы легко абсорбировали влагу из воздуха, а в воде набухали до желеобразного состояния, образуя коллоидный раствор. При высушивании раствора на воздухе образцы снова возвращались в кристаллическое состояние с меняющимся количеством водных молекул в межслоевом пространстве. По всей вероятности, литиевые слоистые силикаты обладают более активными сорбционными свойствами и могут быть использованы для решения ряда технологических и экологических задач. Синтез слоистых силикатов практически промоделировал природные процессы кристаллизации минералов группы смектита.

Авторы выражают благодарность Т.Н. Григорьевой за предоставленные образцы и ценные консультации в процессе их исследований, Д.П. Пищуру (Институт неорганической химии СО РАН) за проведение ДСК-анализа, Н.В. Абросимовой за определение содержания лития в образцах.

Инструментальные исследования проведены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Исследование выполнено в рамках государственного задания (проект № 0330-2016-0017) и при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bujdak J., Slosiarikova H., Novakova L., Cical B.* // Chem. Papers. 1991. V. 45. № 4. P. 499.
2. *Воловичева Н.А.* Автореф. дис. “Сорбционные свойства Li форм монтмориллонитсодержащих глин” канд. тех. наук. Белгород, БГУ, 2009. 147 с.
3. *Kuligiewicz A., Derkowski A., Emmerich K. et al.* // Clays Clay Minerals. 2015. V. 63. № 6. P. 443.
4. *Trillo J.M., Alba N.D., Alvero R., Castro M.A.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. V. 24. P. 1809.
5. *Madejova J., Bujdak J., Gates W.P., Komadel P.* // Clay Minerals. 1996. V. 31. № 2. P. 233.
6. *Бокий Г.Б.* Систематика природных силикатов. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. Т. 31. М.: Космосинформ, 1997. 192 с.
7. *Жухлистов А.П., Звягин Б.Б., Шурига Т.Н.* // Минерал. журн. 1983. Т. 5. № 2. С. 92.
8. *Trillo J.M., Poyato J., Tobías M.M., Castro M.A.* // Clay Minerals. 1990. V. 25. № 4. P. 485.
9. *Madejova J., Arvajiva B., Komadel P.* // Spectrochim. Acta. A. 1999. V. 55. № 12. P. 2467.
10. *Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные образования. М.: Наука, 1990. 214 с.
11. *Бобр-Сергеев А.А.* Автореферат дис. “Некоторые вопросы синтеза фторфлогопита и изоморфизма в его структуре” канд. геол.-мин. наук. М. МГУ, 1967. 16 с.
12. *Беляев А.В., Козлова С.Г., Пищур Д.П. и др.* // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 307.
13. *Viani A., Gualtieri A.F., Artioli G.* // Am. Mineral. 2002. V. 87. P. 966.
14. *Palchik N.A., Grigoieva T.N., Moroz T.N.* // Crystallogr. Rep. 2013 V. 58. № 2. P. 302.
15. *Palchik N.A., Moroz T.N., Grigoieva T.N. et al.* // Crystallogr. Rep. 2017 V. 62. № 1. P. 86.
16. *Brigatti M.F., Kile D.T., Poppi M.* // Can. Mineral. 2001. V. 39. P. 1171.
17. *Brigatti M.F., Mottana A., Malferrari D., Cibin G.* // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 1395.
18. *Palchik N.A., Grigoieva T.N., Moroz T.N.* // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. P. S110.
19. *Moroz T.N., Palchik N.A., Grigorieva T.N. et al.* // J. Surface Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2011. V. 5. № 6. P. 1073.
20. *Пальчик Н.А., Мороз Т.Н., Григорьева Т.Н., Деркачев А.Н.* // Тез. Междунар. минералог. семинара “Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества (Минералогическая кристаллография 2012)”. Сыктывкар, 4–7 июня 2012. С. 164.
21. *Буллах А.Г.* Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М.: Недра, 1967. 143 с.
22. *Похиленко Л.Н., Алифиров Т.А., Юдин Д.С.* // Докл. РАН. 2013. Т. 449. № 1. С. 76.
23. *Yudin D.S., Moroz T.N., Novikova S.A. et al.* Abstr. XII Intern. Conf. “GeoRaman-2016”. Novosibirsk, June 9–15 2016. P. 141.
24. *Madejova J., Bujdak J., Gates W.P., Komadel P.* // Clay Minerals. 1996. V. 31. P. 233.
25. *Spoito G, Prost R, Gaultier J.P.* // Clays Clay Miner. 1983. V. 31. P. 9.
26. *Slonimskaya M.V., Besson G., Dainyak L.G. et al.* // Clay Minerals. 1986. V. 21. P. 377.
27. *Иванова В.И., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розимова Е.Л.* // Термический анализ минералов и горных пород. М.: Недра, 1974. С. 168.
28. *Emmerich K., Wolters F., Kahr G., Lagaly G.* // Clays and Clay Miner. 2009. V. 57. P. 104.
29. *Palchik N.A., Grigoreva T.N., Moroz T.N., Solotchin P.A.* Abstr. III Intern. Conf. “Crystallogenes and Mineralogy”. Novosibirsk, September 27–October 1 2013. P. 41.
30. *Афанасьев В.П., Николенко Е.И., Пальчик Н.А. и др.* Матер. минералог. семинара “Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкские чтения–2014)”. Сыктывкар, 19–22 мая 2014. С. 38.