

**Cr³⁺ В СПЕКТРАХ ЭПР ПРОДУКТОВ ОТЖИГА
ДОЛОМИТОВ – ВОЗМОЖНЫЙ ПРИЗНАК ВХОЖДЕНИЯ
ХРОМА В СТРУКТУРУ ДВОЙНОГО КАРБОНАТА**

Е.Н.Котова, В.П.Лютюев, Ю.В.Глухов

Известно, что характер изоморфных замещений в природных пороодообразующих карбонатах тесно связан с физико-химическим состоянием среды, в которой происходило осадконакопление, а также с постседиментационными диагенетическими и гидротермальными эпигенетическими преобразованиями в истории этих минералов. Для изучения изоморфных замещений в карбонатах широко используется спектроскопия ЭПР [5, 9, 12]. Наиболее распространенной парамагнитной примесью в природных карбонатах кальция и магния, регистрируемой в спектрах ЭПР, является ион Mn²⁺, который замещает в карбонатах катионы кальция и магния. Более редки сведения по парамагнитным ионам Fe²⁺. В обобщающих и справочных работах практически не содержится сведений по структурным примесям хрома в карбонатах.

Методом ЭПР нами проводилось исследование распределения изоморфных примесей в пороодо- и рудообразующих карбонатах из двух гидротермальных месторождений на Пай-Хое - Амдерминского флюоритового и Буреданского Рb-Zn-флюоритового), хорошо известных по работам В.С.Сверчкова, Н.П.Юшкина, Е.В.Настасиенко, М.М.Сомова и др. [7, 11, 15]. На обоих объектах карбонатные породы формировались в условиях широкого спектра обстановок литогенеза, они также имеют явные черты гидротермальной эпигенетической деятельности. В результате исследований мы получили новые сведения, указывающие на возможное существование водорастворимых форм хрома, приводивших к его незначительному концентрированию в визейско-серпуховских карбонатных отложений (C₁v-s) в южной части Пай-Хоя.

Образцы (числом около сорока) известняков, доломитов, жильных кальцитовых агрегатов Амдерминского и Буреданского месторождений отбирались путем

точечного и штупного опробования, затем дробились в металлических ступах. В процессе работ на Амдерминском месторождении пробы доломитолитов специально не отбирались из-за их незначительного распространения и сложности их полевой диагностики. Однако при предварительном изучении карбонатных пород Амдерминского месторождения люминесцентным методом, который, как это было показано В.Ф.Крутиковым и В.Д.Щербаковой [5], может быть использован для фазовой диагностики карбонатов, выяснилось, что в редких случаях (5 из изученных 270 проб) карбонаты могут быть отнесены к доломитам [3]. В данных пробах карбонатных пород доломит действительно удавалось наблюдать в шлифах, их преимущественно доломитовый состав устанавливается также методами рентгеновской дифракции, ЭПР и подтверждается данными химического анализа. Эти доломитсодержащие пробы были также включены в изучаемую выборку.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре X-диапазона SE/X 2547 при комнатной температуре. Препаратами для исследования служили порошки протолочечных проб карбонатов и продукты их термического разложения. Для изучения влияния термического отжига на спектры ЭПР образцы отжигались на воздухе в трубчатой печи, температура измерялась платиновой термопарой и стабилизировалась системой РИФ-101 с блоком прецизионного регулирования РИФ-107БР. Точность поддержания заданной температуры образца с учетом градиента составляла не ниже $\pm 3^\circ$.

Составы проб карбонатных пород определялись количественным химическим фазовым (аналитики Р.Г.Малыхина, Л.И.Павлюк, Л.С.Власюк, О.В.Большакова, Р.И.Нефедова, О.В.Кокшарова) и рентгеноструктурным анализами (аналитик Г.Н.Лысюк). Часть проб была изучена методом инструментального нейтронно-активационного анализа – ИНАА (аналитики Г.М.Колесов, Д.М.Сапожников, ГЕОХИ) и количественного спектрального анализа – КСА (аналитик Т.И.Белоголова). Типовые химические составы некоторых проб и содержания микропримесей, изученных методом ЭПР, приведены в табл.1. Кинетика пиролитических реакций в карбонатах контролировалась дифференциальным термическим анализом – ДТА (аналитик Г.Н.Модянова).

В спектрах ЭПР всех изученных проб зарегистрированы характерные шестикомпонентные сигналы от изоморфных ионов марганца. Хорошо известно, что по форме спектра ЭПР этих ионов возможны как идентификация минеральных видов карбонатов, так и их полуколичественный фазовый анализ [5]. Так, спектры ЭПР Mn^{2+} в кальците, арагоните, магнезите и доломите имеют четкие «морфологические» отличия или различные положения линий. Кроме того, даже при значительной вариации ширины линий спектра ЭПР удается оценить распределение Mn^{2+} по возможным структурным позициям, например по Са- и Mg-позициям в структуре доломита. Основные ограничения метода связаны с низким разрешением спектров в условиях нижнего и верхнего пределов концентрации изоморфных ионов Mn^{2+}

Таблица 1

Химический состав карбонатов

Шифр пробы	Химический состав, мас. %									КСА*	ИНАА
	CO ₂	CaO	MnO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O	Сумма		
Амдерминское месторождение											
<i>Жильные кальцитовые агрегаты</i>											
ГЕБ-87	42.93	54.89	0.03	0.38	0.03	-	Н.опр.	0.26	98.52	0.014	Н.опр.
617 ^а -Г2-88					Н.опр.					Н.опр.	3.64
1199-ГБ-89	43.29	53.83	0.06	0.74	1.63	0.10	Н.опр.	1.63	99.98	0.04	2.01
<i>Известняки амдерминской свиты (R₃at)</i>											
1136-Г2-89	44.08	51.88	0.02	2.26	0.34	0.01	Н.опр.	1.74	100.33	0.012	5.45
1200-ГБ-89	41.07	50.76	0.02	1.51	0.23	0.01	Н.опр.	5.44	99.04	0.023	1.88
1214-Г7-89	44.00	52.23	0.02	2.24	0.20	0.01	Н.опр.	2.03	100.73	0.011	0.21
1217-Г7-89	43.63	53.54	0.01	1.23	0.10	0.19	Н.опр.	1.43	100.13	0.008	2.07
<i>Кварцосодержащие известковистые доломиты</i>											
146 ^б -Г7-87	28.62	21.28	0.07	10.68	1.25	0.81	0.16	33.93	96.80	Н.опр.	Н.опр.
251-Г7-87	33.31	25.46	0.06	11.83	1.95	-	0.08	25.26	97.95	Н.опр.	Н.опр.
283'-Г7-87	39.07	25.52	0.14	16.80	1.86	-	0.03	15.26	98.68	Н.опр.	Н.опр.
292-Г7-87	31.66	23.86	0.04	10.79	3.28	-	0.11	28.33	98.07	Н.опр.	Н.опр.
Буреданское месторождение											
<i>Жильные кальцитовые агрегаты</i>											
1318 ^а -Б3-94	38.79	55.34	-	0.33	-	-	0.012	0.32	94.79	0.0054	2.66
1508-Б9-94	38.63	55.23	-	0.32	0.01	-	0.018	0.24	94.45	0.0071	0.27
<i>Известняки С₁р-к</i>											
1317-Б3-94	42.58	56.05	-	0.25	-	0.06	0.03	0.88	99.85	0.0045	11.7
1358-Б3-94	43.47	56.34	0.01	0.20	0.04	0.01	0.05	0.38	100.50	0.0056	6.75
1439-БК-94	43.67	54.13	0.01	2.00	0.05	-	0.002	0.11	99.98	0.0032	4.56
<i>Доломиты</i>											
1354-Б3В-94					Н.опр.					Н.опр.	11.8
1362 ^а -Б3В-94	26.81	33.55	-	11.79	-	0.21	0.03	25.92	98.28	Н.опр.	7.13
1373-Б3-94	46.11	30.31	0.014	20.44	0.48	-	0.029	0.2	97.55	0.006	7.11
1420 ^б -Б3-94	46.67	33.59	0.02	18.74	0.5	-	0.026	0.36	99.88	0.0052	Н.опр.
1630-Б3В-94	46.11	29.73	0.011	21.19	0.07	-	0.007	2.94	100.05	0.0045	4.9

* Количественный спектральный анализ

Спектры ЭПР проб известняков (породообразующих кальцитов) как Амдерминского, так и Буреданского месторождений представлены характерным сигналом от ионов Mn²⁺ в структурных позициях кальция (рис. 1,а). В спектрах ЭПР буреданских доломитов присутствуют линии Mn²⁺, относящиеся в основном к доломитовой фазе с небольшой примесью кальцита (рис. 1,б). Почти все ионы Mn²⁺ в структуре этих доломитовых пород (породообразующих доломитов) занимают Mg-позиции. В отличие от спектров ЭПР буреданских кальцитов и доломитов спектры амдерминских карбонатов характеризуются большей шириной линий ионов Mn²⁺, что говорит о сравнительно высокой «примесности» минералов в последнем случае. Кроме того, ионы Mn²⁺ в структуре амдерминского доломита (рис. 1,в) более равномерно распределены по Ca- и Mg-позициям, хотя перевес Mg-позиций сохраняется.

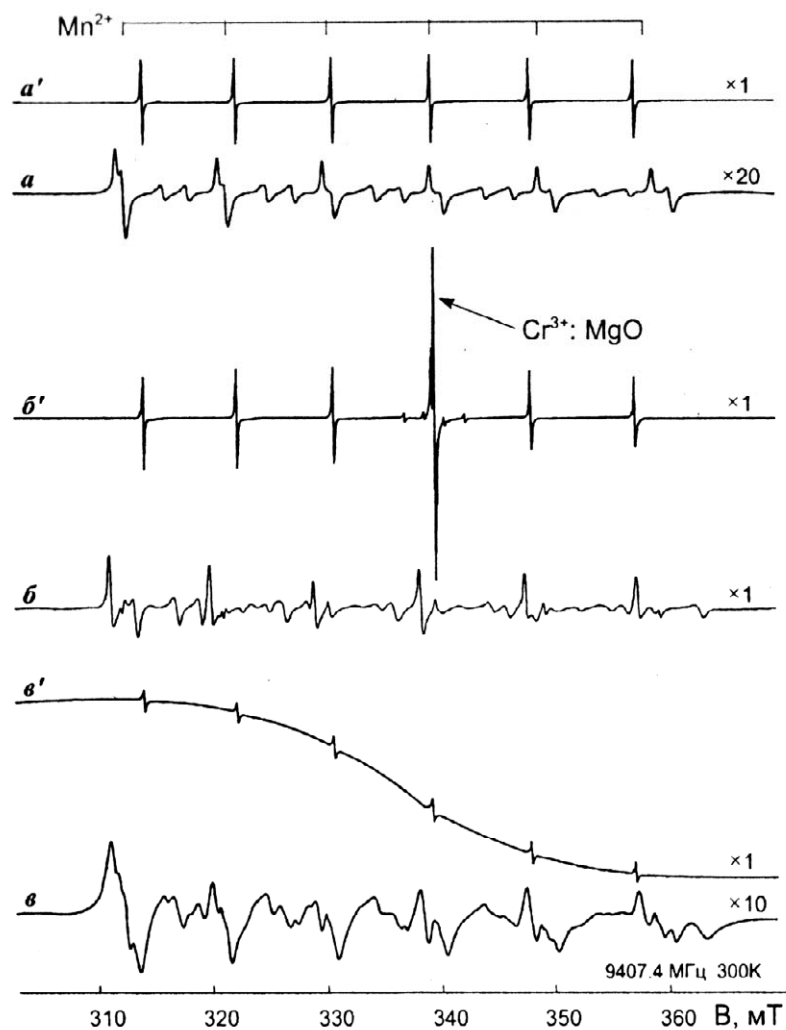


Рис. 1. Спектры ЭПР карбонатов флюоритовых месторождений Пай-Хоя (*a*, *б*, *в*) и продуктов их отжига при температуре 900°C в течение 1 часа (*a'*, *б'*, *в'*): *a* - известняк, обр.1217-Г7-89, Амдерма; *б* - доломит, обр.1362-БЗВ-94, Буредан-Ю; *в* - кварцосодержащий известковистый доломит, обр. 251-Г7-87, Амдерма

Разнообразие форм линий ионов Mn^{2+} в спектрах ЭПР затрудняет прямое сопоставление концентраций этих примесей в различных минеральных видах карбонатов. В случае доломита ситуация усложняется распределением примесных ионов по двум структурным позициям, которое обуславливает почти изотропный спектр ЭПР для Ca-позиций и аксиально-симметричный уширенный спектр для Mg-позиций. В других карбонатах примесные ионы занимают тригональные или ромбические позиции, характеризующиеся уширенными сложным образом линиями в спектрах ЭПР порошков вследствие эффектов ориентационного усреднения, что существенно снижает порог чувствительности метода. Продукты термического разложения карбонатов (CaO и MgO) наследуют ионы Mn^{2+} ,

входящие в структуру исходных породообразующих минералов. В частности, в процессе кратковременного отжига доломита происходит аномальная миграция примесных ионов Mn^{2+} в неупорядоченную периклазовую фазу MgO , раскристаллизовывающуюся при дальнейшем повышении температуры отжига [9]. Примесные ионы в структурных позициях CaO и MgO имеют окружения кубической симметрии и соответственно очень близкие по параметрам изотропные спектры ЭПР.

В одном из экспериментов для разложения карбонатов мы применили одночасовой отжиг на воздухе при $900^{\circ}C$. Спектры ЭПР полученных продуктов распада термически обработанных карбонатов даны на рис.1(а', б', в'). Как и следовало ожидать, в спектрах продуктов разложения всех исследованных образцов кальцитового состава наблюдался изотропный спектр ЭПР от ионов Mn^{2+} в кубическом окружении кристаллической структуры CaO , а в спектрах продуктов распада доломитов – аналогичный спектр от ионов Mn^{2+} в структуре как MgO , так и CaO или суперпозиции обоих спектров. Неожиданным оказалось присутствие в ряде спектров продуктов отжига доломитов узкой интенсивной линии, наложенной на четвертую линию сверхтонкой структуры спектра ЭПР от иона Mn^{2+} (рис. 1, б') [4]. На детальном спектре видно, что эта линия располагается в центре малоинтенсивного квартета с расщеплением в 1.78 мТ (рис.2, а). Отношение суммарной интегральной интенсивности квартета к интегральной интенсивности центральной линии составляет 0.08-0.1. С учетом всего этого спектр может быть приписан иону Cr^{3+} в кубическом окружении. Центральная интенсивная линия спектра происходит от четного изотопа хрома с нулевым спином ядра, а квартет – от изотопа ^{53}Cr со спином ядра 3/2, природное распространение которого - 9.5%. Из величин g-фактора и сверхтонкого расщепления однозначно следует, что ион хрома находится в структуре MgO (табл.2), поскольку измеренные параметры спектра ЭПР идентичны параметрам определенным по монокристаллам периклаза, включенным в различные справочные издания [10].

Наличие ионов Cr^{3+} в кристаллической структуре MgO продуктов отжига доломита устанавливается также по спектрам рентгено- и фотолюминесценции. На рис.2, б показан спектральный состав излучения при рентгеновском возбуждении. Кроме бесфонной R-линии излучения ионов Cr^{3+} в спектре хорошо разрешается электронно-колебательная структура с частотами фононов, активными в спектрах ИК-поглощения оксида магния.

Для выбора оптимальных условий выявления ионов Cr^{3+} в продуктах отжига доломита нами была проведена серия изохронных и изотермических экспериментов. Термическое разложение минерала происходит в два этапа [14]. На первой стадии разложения (начало $720-750^{\circ}C$), теряется 50% углекислоты, содержащейся в доломите, а в процессе прохождения второй стадии разложения (начало $860-910^{\circ}C$) выделяется остальные 50% CO_2 . Конечным продуктом разложения является смесь фаз оксидов кальция и магния. В настоящее время

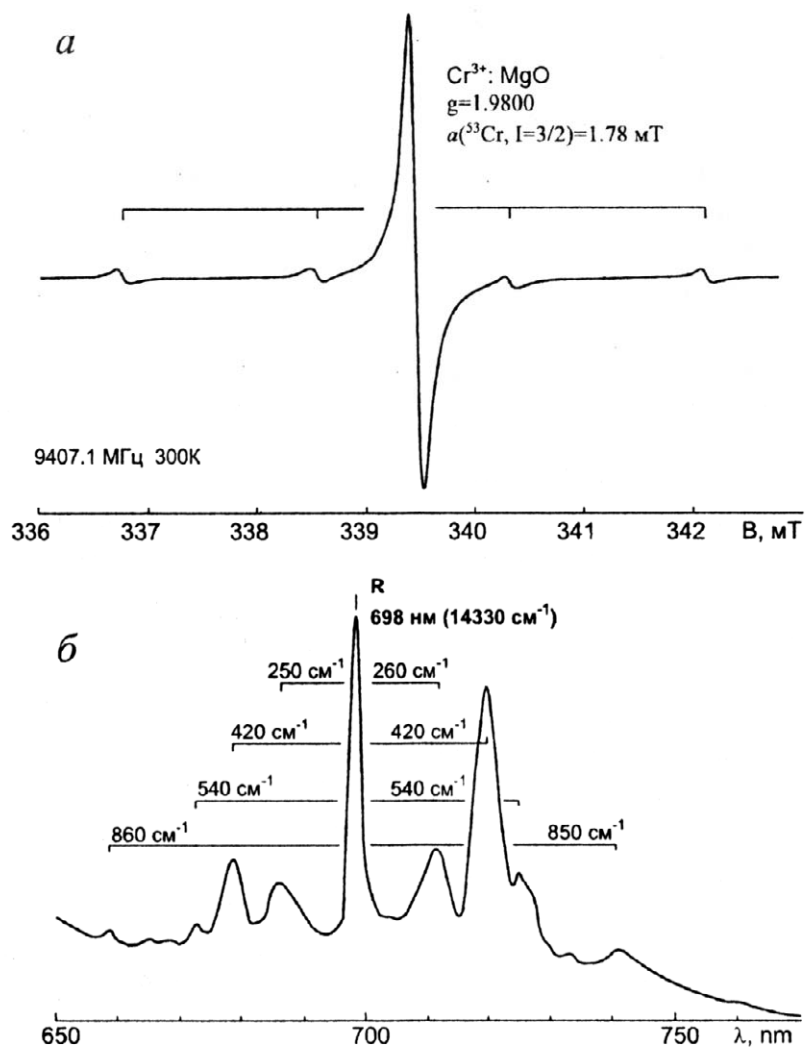
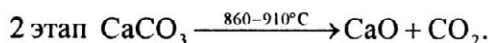
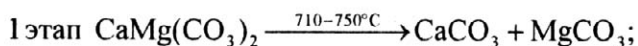


Рис. 2. Линии иона Cr^{3+} в структуре MgO в спектре ЭПР (а) и рентгенолюминесценции (б) продуктов одночасового отжига доломита (Буредан-Ю) при 900°C : а - проба 1630-БЗВ-94; б - обр. 1420^а-БЗ-94.

Таблица 2
 Параметры спектра ЭПР иона Cr^{3+} в различных матрицах

Матрица	g	$a(^{53}\text{Cr}), \text{ мТ}$	Источники информации
MgO - продукт отжига доломита	$1.9800_{\pm 0.0005}$	$1.78_{\pm 0.01}$	Наши данные
MgO	$1.9800_{\pm 0.0005}$	$1.779_{\pm 0.004}$	[10]
CaO	$1.9732_{\pm 0.0005}$	$1.86_{\pm 0.01}$	[10]

большинством исследователей принята следующая трактовка разложения крупки кристаллического доломита:



При ступенчатом повышении температуры отжига, начиная примерно с 620°C (при 90 мин отжига), наблюдаются значительные изменения формы спектра ионов Mn^{2+} . При этом, судя по зарегистрированным спектрам (рис.3, а), происходит кардинальное перераспределение примесных ионов между Ca- и Mg- позициями с их накоплением в Ca-позициях. При дальнейшем наращивании температуры отжига, а именно с началом первого этапа распада доломита, спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в структурных позициях доломита полностью деградирует и на его месте начинает проявляться изотропный спектр этого иона в структурах MgO и CaO. Одновременно начинает расти линия ЭПР иона Cr^{3+} , наложенная на четвертый сверхтонкий компонент спектра Mn^{2+} . Максимальная интенсивность линий в спектрах ЭПР обоих ионов наблюдается в области температур отжига при 850-1000°C, приходящейся на второй этап разложения доломита. Ход изменения интенсивности линий иона Cr^{3+} в спектрах ЭПР продуктов отжига двух различных образцов в зависимости от температуры их обработки вынесен на рис.3 (б, в). Измерения интенсивностей линии ионов Cr^{3+} производились после вычленения из спектра ЭПР линий иона Mn^{2+} . Повторная запись спектров и измерения спустя месяц после отжига образцов показали более низкие значения интенсивностей линий ЭПР. Продукты отжига в воздушной атмосфере превращаются в гидроксиды, исходный сигнал Cr^{3+} при этом деградирует.

Из данных по изотермическому (950°C) отжигу следует, что процесс накопления Cr^{3+} в фазе MgO подчиняется кинетике первого рода. После кратковременного отжига (5 мин) линии ЭПР Mn^{2+} и Cr^{3+} уширяются вследствие неполной раскристаллизованности продуктов отжига, при увеличении длительности процесса до 15 мин линии сужаются до своих стационарных значений. Возрастание интенсивности линий Cr^{3+} прекращается после 60-80-минутного отжига (рис.4).

Изучение спектров ЭПР продуктов отжига карбонатов, полученных при условиях, оптимальных для выявления линий Cr^{3+} (900°C, 1 ч), показало следующее. Линии ЭПР ионов Cr^{3+} не обнаруживаются ни в одном спектре продуктов термического распада кальцитов. Они появляются во всех спектрах отожженных проб буреданского доломита, но не наблюдаются ни в одном из спектров доломитсодержащих образцов с Амдерминского месторождения. Между содержаниями хрома в пробах буреданских доломитов, определенными при помощи инструментального нейтронно-активационного анализа и концентрацией Cr^{3+} в MgO по данным ЭПР установлена положительная корреляционная зависимость (рис.5). Прямая регрессии пересекает ось валовых содержаний хрома

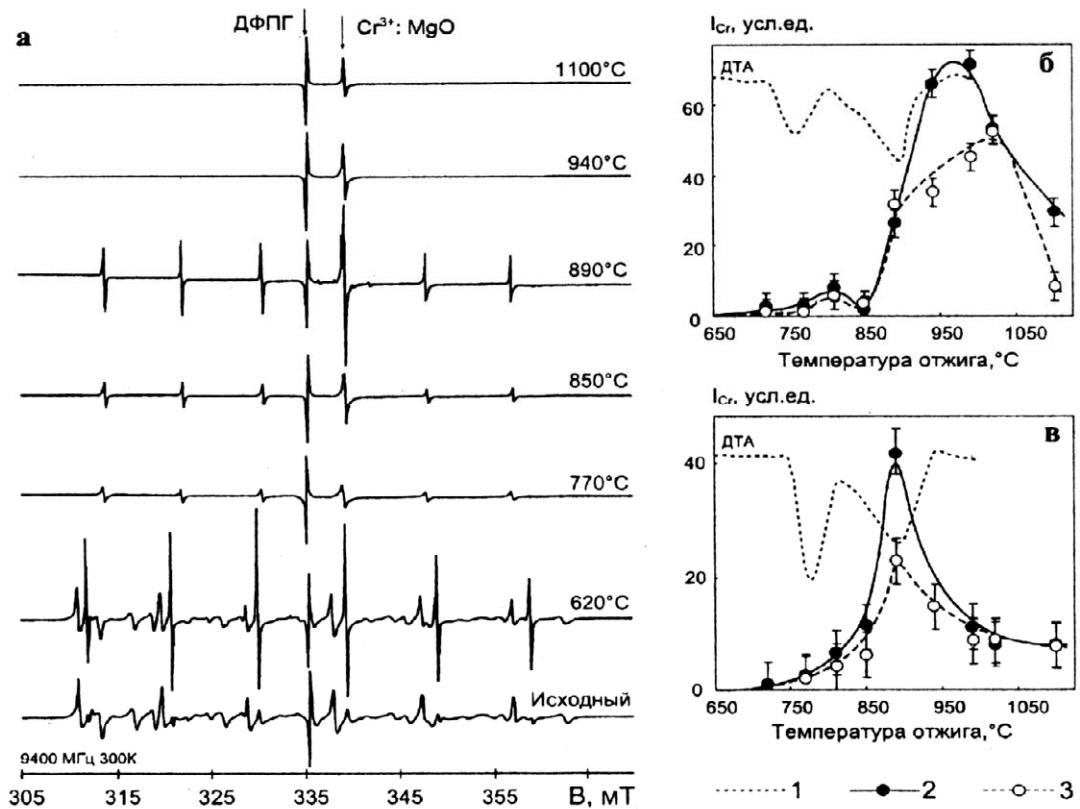
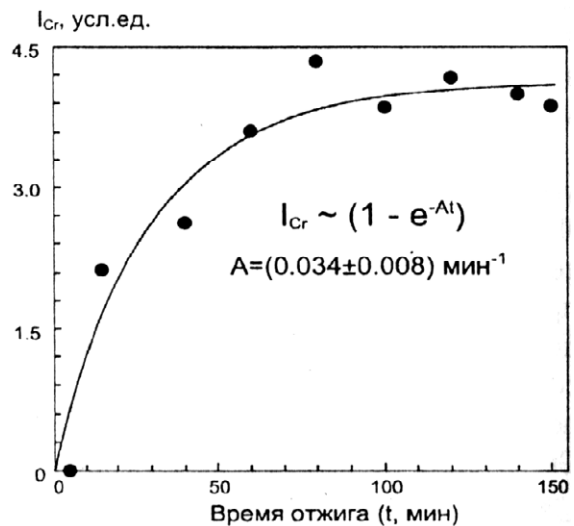


Рис. 3. Эволюция спектров ЭПР доломита при пошаговом прогрессирующем (Δt около $+100^\circ$) отжиге в течение 90 мин: а - спектры ЭПР исходного образца (обр.1420в-БЗ-94, Буредан-Ю) и некоторых его продуктов отжига, противофазная синглетная линия ДФПГ в центре - сигнал внешнего эталона на усиление спектрометра; б и в - изменения интенсивности линий Cr^{3+} в обр. 1420в-БЗ-94 (б) и 1630-БЗВ-94 (в).

1 - кривая ДТА; 2 - интенсивность линии Cr^{3+} , измеренная в течение часа после отжига образца; 3 - повторные измерения спустя один месяц.

Рис. 4. Изменение интенсивности линии Cr^{3+} в спектре ЭПР в зависимости от длительности изотермического (950°C) отжига доломита (обр.1420в-БЗ-94, Буредан-Ю): точки - экспериментальные значения, линия - экстраполяция кривой химической кинетики первого порядка.



в доломите в области ненулевых положительных значений, указывая на то, что не весь хром в виде ионов Cr^{3+} попадает в структуру MgO . Отметим, что изученные образцы известняков и жильных кальцитов (Амдерма и Буредан-Ю) и доломитов (Буредан-Ю) характеризуются в целом околосредними содержаниями хрома (единицы граммов на тонну).

В спектрах ЭПР исходных порошковых препаратов доломитов не обнаружены линии, которые могли бы быть приписаны Cr^{3+} . В силу ожидаемой большой анизотропии спектра Cr^{3+} в структурных позициях доломита сигналы ЭПР в спектрах порошковых препаратов зарегистрировать весьма сложно из-за эффектов ориентационного уширения линий. В продуктах распада доломита, оксидах кальция и магния, кристаллические структуры которых принадлежат кубической сингонии, спектр ЭПР ионов Cr^{3+} не подвергается ориентационному уширению, что позволяет даже при очень низких концентрациях примесных ионов зарегистрировать узкие интенсивные линии.

Обнаружение ионов Cr^{3+} в продуктах распада, разумеется, не является прямым доказательством наличия хрома в структурных позициях исходного доломита. Вполне допустимо, что хром при отжиге доломитов захватывается в структуру MgO из примесных хромсодержащих фаз. Однако по аналогии с ионами марганца, регистрируемыми в спектрах ЭПР как исходного доломита, так и продуктов его распада, можно предположить, что ионы хрома в MgO также наследуются из структуры доломита. Специально проведенные эксперименты показывают, что в процессе препарирования образцов карбонатов не могло происходить их эффективного заражения хромом.

Стабильное обнаружение ионов Cr^{3+} в спектрах проб буреданских доломитов и отсутствие такового в спектрах амдерминских образцов никак не зависели от типа ступочного материала (сталь, латунь), проводилось ли порошкование в яшмовой ступке (вручную) или в механическом мельничном истирателе. Регистрация очень слабых сигналов от Cr^{3+} при намеренном заражении хромом амдерминских

доломитов (или химически чистого MgO) оказывалась возможной лишь при достижении первых процентов содержаний добавок оксида хрома.

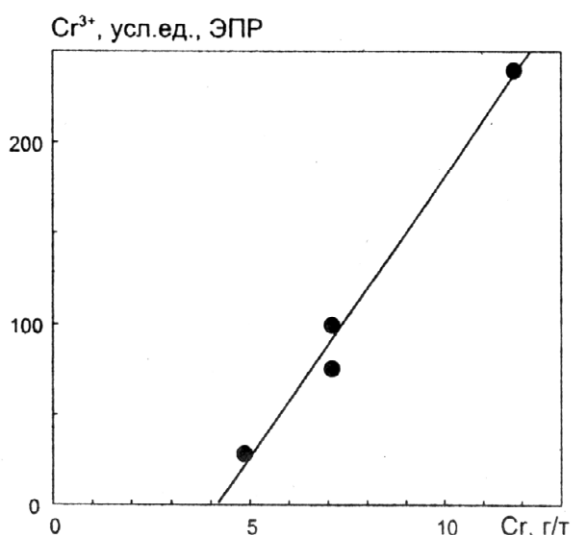


Рис.5. Зависимость концентрации Cr^{3+} в MgO (по данным ЭПР) от содержания хрома в неотожженном доломите (по данным ИНАА).

Таким образом, эффектом внедрения в структуру MgO ионов хрома из примесных минеральных фаз в карбонатах можно пренебречь, поскольку в породах содержания хрома находятся на уровне околочларковых значений (табл.1). Возможно, ионы хрома содержатся в структуре доломита в двухвалентной форме, а при отжиге переходят в трехвалентное состояние. Осуществимость термически активированных переходов $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ продемонстрирована на примере термообработки хром-содержащих лазерных материалов и биоминеральных объектов [13, 16, 17].

В уральском регионе к поведению хрома в процессах минерало- и рудообразования, к его миграции, рециклизации и механизмам его транспортировки проявляется повышенный интерес. Так, вслед за открытием В.С.Озеровым (ГГП Полярноуралгеология, г.Воркута) нового золоторудного месторождения Чудного в Кожымском районе Приполярного Урала в 1984 г. при экспедиционных работах в составе геологического отряда под руководством М.Б.Тарбаева (ИГ Коми НЦ УрО, г.Сыктывкар), отнесенного к новому промышленному золото-палладиевому типу [8], возникла необходимость объяснения теснейшей связи золота и хрома на этом месторождении – приуроченности благородной минерализации к узким линейным зонам фукситизации в риолитах саблегорской свиты верхнего рифея (R_{3sb}).

На географически сравнительно близко расположенной территории к месторождению Чудному Я.Э.Юдовичем и его коллегами были обнаружены ранее неизвестные геохимические аномалии хрома, широко представленные в карбонатных толщах палеозойского разреза севера Урала, и подробно рассмотрены причины этого необычного феномена [1, 2]. По мнению авторов, снос хрома в бассейны седиментации и его накопление в карбонатных фациях осуществлялись преимущественно в минеральных формах. Источником хрома могли быть высокохромистые магматические породы гипербазитового состава, разрушавшиеся в корах выветривания. В подтверждение этому указываются факты нередкого обнаружения типичных хромовых и хромсодержащих минералов гипербазитов в кислотонерастворимых остатках карбонатов, что обычно наблюдается в случаях аномального обогащения проб хромом. Напротив, кислоторастворимые водные формы хрома, о которых Я.Э.Юдовичу и его коллегам было известно, не могли быть причиной хромового заражения карбонатов. На Урале, как известно, есть крупные массивы хромитоносных ультрабазитов, а имеющиеся в них хромовые и хромсодержащие минералы достаточно подробно изучены [6]. Для пород палеозойского разреза севера Урала, начиная с силура, вышеуказанные массивы вполне могли быть источником хрома. Однако для более древних палеозойских отложений подходящие по возрасту гипербазиты на Урале неизвестны. По заключению Я.Э.Юдовича и его соавторов [2], вопросы геохимии хрома в конечном итоге оказываются тесно связанными с задачами палеогеографии и геодинамики, затрагивающими общие проблемы металлогении Урала.

Факт обнаружения парамагнитных центров Cr^{3+} в продуктах высокотемпературного отжига доломитов и доломитсодержащих карбонатных пород Буреданского Pb-Zn-флюоритового месторождения, несомненно, заслуживает внимания. Мы предполагаем, что хром изначально находился в структуре доломитов, а затем при термообработке стал структурной примесью в MgO , точно так же как в продуктах разложения карбонатов наследуются примесные ионы других переходных металлов – марганца и железа. Полученный результат указывает на вполне вероятную структурную приуроченность хрома в доломите как доказательство существования водорастворимых форм миграции этого элемента. Возможно, как и в случае обогащения карбонатных палеозойских отложений севера Урала минеральными формами хрома, проявление его водорастворимых форм в доломитах визейско-серпуховских отложений на юге Пай-Хоя является отголоском процессов интенсивного разрушения хромоносных массивов гипербазитов в корях выветривания на Урале. Любопытно, что это может быть как раз тот случай, когда присутствие «мантийного» хрома в минерале не связано напрямую с эндогенной деятельностью, глубинными магматическими подкоровыми очагами, как это принято считать, а обусловлено экзогенными процессами, рециклизацией хрома. Впрочем, на представленном материале детали геохимического поведения хрома в этой идейной направленности обсуждать пока преждевременно. На сегодня еще не получено надежных сведений о вхождении хрома в структуру собственно карбонатов и тем более о его валентном состоянии, в котором он может находиться в этом случае. Для этого необходимо проведение более детальных специализированных исследований.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 00-15-98485; Ведущие научные школы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Геохимия и минералогия хрома (на примере палеозойских толщ Печорского Урала) / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис, Л.П.Морохина и др. // Изв. АН СССР. 1980, №2. С.115-128.
2. Геохимия и минералогия хрома в осадочных толщах севера Урала / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис, Т.И.Иванова, И.В.Швецова. Сыктывкар: Пролог, 1997. 76 с.
3. Глухов Ю.В., Бушенева Т.Н. Типоморфная значимость параметров кинетики разгорания рентгенолюминесценции породообразующих и жильных кальцитов // Сыктывкарский минералогический сборник, 1997. №26. С.81-92. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып.93).
4. Котова Е.Н., Глухов Ю.В. Хром в доломитах Буреданского полиметаллическо-флюоритового месторождения (Пай-Хой) по данным ЭПР // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Информ. матер. 7-й научн. конф. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 1998. С.86-90.

Котова Е. Н., Лютоев В. П., Глухов Ю. В. Cr^{3+} в спектрах ЭПР продуктов отжига доломитов – возможный признак вхождения хрома в структуру двойного карбоната // Сыктывкарский минералогический сборник № 30. Сыктывкар, 2001. С 105-116. (Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО Российской академии наук. Вып. 107).