

УДК 536.46+546

ОСОБЕННОСТИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА

Н. И. Радишевская, О. В. Львов, Н. Г. Касацкий, А. Ю. Чапская,
О. К. Лепакова, В. Д. Китлер, Ю. С. Найбороденко

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск
maks@fisman.tomsk.ru

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) синтезированы керамические пигменты шпинельного типа. Получение алюмоникелевых и алюмокобальтовых пигментов в мелкодисперсном состоянии представляет собой сложный стадийный (комбинированный) процесс, протекающий с восстановительной стадией и одновременной естественной фильтрацией воздуха. Установлено, что в случае образцов малого диаметра наблюдается плоский фронт горения, который переходит в многоочаговый на больших образцах. Представлена зависимость скорости горения от пористости. Максимальные значения скорости горения данных систем зарегистрированы при пористости 50 ÷ 60 %. СВС-пигменты в порошкообразном состоянии получены впервые.

Ключевые слова: пигменты шпинельного типа, горение, алюмотермия, последовательные и параллельные реакции, механическая активация, дисперсность.

ВВЕДЕНИЕ

Пигменты на основе алюмокобальтовых и алюмоникелевых шпинелей обладают высокой термической стойкостью и широко применяются при декорировании фарфоровых и керамических изделий. Так как образование шпинелей сопровождается выделением тепла, для их получения может быть использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В основе этого метода лежат реакции экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающие в режиме направленного горения. Для получения пигментов шпинельного типа традиционными печными методами требуются значительные временные затраты, синтез же в волне горения справляется с этой задачей за секунды (минуты). Большая часть предыдущих работ по горению термитных систем была посвящена изучению процессов фазообразования СВС-продуктов, в том числе и пигментов, в большинстве случаев получаемых в литом виде [1–3]. Исследование механизмов химических превращений во фронте волны, изучение фазового состава и мик-

роструктуры пигментов, выявление промежуточных продуктов позволяют оптимизировать условия синтеза (состав шихты, состав и давление окружающей газовой среды, режимы горения), чтобы получить продукт с заданными свойствами. Известно, что шпинели — очень прочный и трудно измельчаемый материал, поэтому в работе исследуются процессы фазо- и структурообразования мелкодисперсных пигментов в волне горения, обладающих качественными характеристиками цвета.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В работе использовались порошки оксидов металлов квалификации «ч», «хч» и порошок алюминия АСД-4. Исходные компоненты — оксиды алюминия, кобальта, никеля, цинка, магния, порошкообразный алюминий, азотно-кислый магний — дозировали весовым методом и тщательно перемешивали сухим способом в фарфоровой ступке. Для синтеза брали как неактивированные, так и механически активированные в течение 30 с смеси различных составов (табл. 1). Механическую активацию проводили на воздухе в шаровой планетарной мельнице МЗ с ускорением 45g. В стальные цилиндрические барабаны объемом 1000 см³ помещали стальные шары диамет-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-08-99101-р-офи).

Т а б л и ц а 1

Компонентный состав шихты пигментов, полученных СВС-методом

Пигмент системы	Содержание, % (по массе)						
	Al ₂ O ₃	Al	CoO	ZnO	MgO	NiO	Cr ₂ O ₃
MgO—ZnO—CoO—Al ₂ O ₃	64.42	11.04	19.02	3.07	2.45	—	—
ZnO—NiO—Cr ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃	39.19	9.04	—	13.07	—	19.10	19.60
ZnO—CoO—NiO—Cr ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃	39.39	9.09	9.09	13.13	—	9.60	19.70

ром 5 ÷ 7 мм, массой 200 г и смеси порошков массой 50 г. Синтез пигментов проходил на воздухе в установке постоянного давления. Смеси засыпали в стаканчики из металлической сетки диаметром 10, 20, 40 и 80 мм, которые помещали в печь сопротивления, расположенную внутри установки. Образцы зажигали двумя способами: от поджигающей таблетки Ni + Al (50 ат. % Al) с торцевой поверхности образца и прогревом смеси в печи сопротивления до воспламенения. Для контроля температуры подогрева и записи термограмм применяли вольфрам-рениевые термопары диаметром 100 мкм, помещенные на поверхности и в центре образцов. Сигнал термопар регистрировался аналого-цифровым преобразователем и записывался в память компьютера. Для синтеза пигментов использовали образцы шихт различной пористости, от свободно-насыпных до прессованных. Пористость согласно составу определяли по формуле

$$\eta = \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i} / (2\pi r^2 h) \right] \cdot 100 \%,$$

где ρ_i — плотность i -го компонента смеси (компактного), кг/м³; r — радиус образца, м; m_i — масса i -го компонента смеси, кг; h — высота образца, м; n — количество компонентов в смеси.

Микроструктуру полученных образцов исследовали с помощью оптической микроскопии (Axiovert 200M) и растровой электронной микроскопии (Philips SEM 515, Camebax). Термическое окисление веществ изучали на термоанализаторе SDT Q-600 в интервале температур 25 ÷ 1500 °C со скоростью нагрева образцов на воздухе 10 К/мин. Идентификацию полученных пигментов проводили при помощи рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-УМ1, фильтрованное Co K_α-излучение), инфракрасной спектроскопии в области 4000 ÷ 400 см⁻¹ (ИК фурье-спектрометр

Nicolet 5700 с приставкой диффузного отражения в KBr) и локального микрорентгеноспектрального анализа (анализатор Camebax). На спектрофотометре «Спекорд М-40» в диапазоне длин волн 350 ÷ 800 нм были сняты спектры отражения пигментов, по которым, используя метод взвешенных ординат, выполнен расчет характеристик цвета пигментов [4]. Дисперсный состав смесей определяли на установке для механического рассева (модель 029) на фракции в диапазоне 50 ÷ 600 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от химической природы, ведущей реакции горения и агрегатного состояния реагентов все СВС-системы делятся на четыре основных класса: безгазовые, фильтрационные, газовыделяющие и системы металлотермического типа [1]. Горение оксидных систем с восстановительной стадией протекает в несколько стадий: восстановление элементов из оксидов, их окисление, взаимодействие элементов между собой и с добавками. Различают магнетермические и алюмотермические СВС-процессы [5–7].

В настоящей работе исследуются особенности СВС тугоплавких пигментов на основе шпинелей с использованием алюмотермических реакций. При металлотермическом восстановлении выделяется много тепла, и процесс протекает в режиме горения. Расчет адиабатической температуры горения никельалюминиевого термита показал, что в данном случае эта температура равна 2600 К [6].

При синтезе пигментов на основе шпинелей кобальта и никеля ведущими реакциями горения являются следующие:

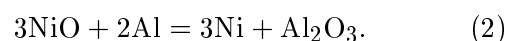
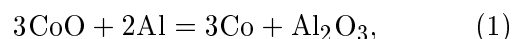
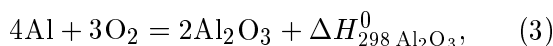


Таблица 2
Свойства шпинелей

Шпинель	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	$T_{пл}$, °С	ρ , кг/м ³
CoAl ₂ O ₄ (к)	1988.73	1960	4.37
NiAl ₂ O ₄ (к)	1916.72	2020	4.45
MgAl ₂ O ₄ (к)	2307.76	2135	3.58
ZnAl ₂ O ₄ (к)	2068.70	1930	4.58

Практически одновременно во всех случаях протекает конкурирующая (параллельная) реакция окисления алюминия, сопровождающаяся большим тепловыделением:



где $\Delta H_{298 Al_2O_3}^0 = -1676.81$ кДж/моль. В результате протекания двух реакций происходит разогрев исходной шихты. При температуре выше 1000 °С начинается синтез самой шпинели, проходящий также с выделением тепла. Стандартные теплоты образования шпинелей ΔH_{298}^0 приведены в табл. 2 [8]. Далее идут зафронтальные постпроцессы, влияющие на структуру и свойства конечных продуктов.

Одним из эффективных способов управления процессом горения в СВС-системах является разбавление исходной шихты инертным компонентом. Для снижения температуры реакции с целью сохранения мелкодисперсности пигмента в шихту вводили оксид алюминия (Al₂O₃) в качестве наполнителя. Повышенное массовое содержание Al₂O₃ (более 70 %) в смеси шихты приводит к образованию в больших количествах обращенной шпинели, что отрицательно сказывается на цветовых характеристиках пигмента, приобретающего серый цвет. Недостаточное же количество Al₂O₃ сопровождается оплавлением образца. Количественное соотношение компонентов шихты определяется условиями быстрого протекания синтеза, в результате которого получают пигменты шпинельного типа необходимой цветовой гаммы.

На основании результатов комплексного термического анализа (дифференциального (ДТА), термогравиметрии (ТГ), дифференциальной ТГ (ДТГ), рис. 1) СВ-синтез алюмокобальтовых пигментов шпинельного типа можно представить следующими уравнениями:

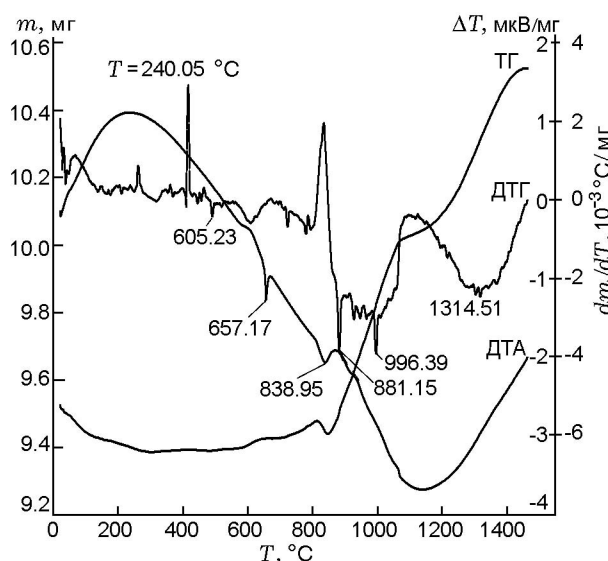
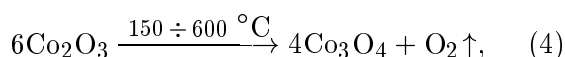
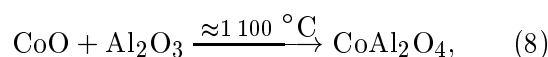
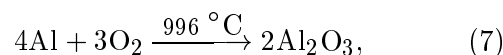
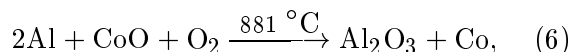


Рис. 1. Кривые ДТ, ДТГ, ДТА комплексного термического анализа смеси Al₂O₃, Co₂O₃, Al — базовый пигмент:

на кривой ДТГ максимумы потери массы направлены вверх



На кривых ТГ, ДТГ при $T = 70$ °С наблюдается уменьшение массы образца, обусловленное потерей адсорбированной воды, далее в интервале $T = 150 \div 600$ °С происходит разложение Co₂O₃ на Co₃O₄ и O₂. Увеличение массы с выделением тепла при $T = 605$ °С свидетельствует о частичном окислении алюминия и появлении нарастающей защитной оксидной пленки на поверхности частиц алюминия, плавление которого начинается при 657 °С.

Далее при температуре $T = 838$ °С наблюдаются эндоэффект (кривая ДТА) и потеря массы (кривая ТГ) вследствие разложения Co₃O₄ на CoO и O₂. Экзоэффект при $T = 881$ °С (кривая ДТА) и увеличение массы образца (кривые ТГ и ДТГ) обусловлены окислением Al в ходе термитной реакции (6). Параллельно происходит окисление алюминия (максимум температуры окисления порошка АСД-4

составляет 1025.6 °С). Заметного выделения тепла не наблюдается, так как экзотермический процесс (окисление алюминия) накладывается на эндотермический процесс разложения оставшегося Co_2O_3 на CoO , протекающий при более высоких температурах. Синтез шпинели CoAl_2O_4 начинается приблизительно с 1170 °С. Параллельно при $T = 1314$ °С идет окисление кобальта, выделившегося во время термитной реакции. На поверхности частиц кобальта образуется защитный слой оксида CoO , препятствующий его быстрому окислению. Синтез синих пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели возможен при использовании обоих оксидов — Co_2O_3 и Co_3O_4 .

Продукты синтеза пигментов также служат доказательством стадийности процесса окисления алюминия. Окисление начинается с поверхности частицы алюминия за счет взаимной диффузии кислорода и металла через оксидную пленку. Форма остатка — тонкостенная сферическая оболочка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2). Рентгенофазовый и ИК-спектроскопический анализы подтверждают присутствие высокотемпературной формы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Исследование микроструктуры пигмента показывает присутствие частиц кобальта, покрытых оксидной пленкой CoO (рис. 3). Локальный микрорентгеноспектральный анализ подтверждает наличие оксида кобальта. При этом пигмент, полученный на основе оксидов алюминия и кобальта, имеет темносиний цвет и используется как базовый. Для улучшения цветовых характеристик и уси-

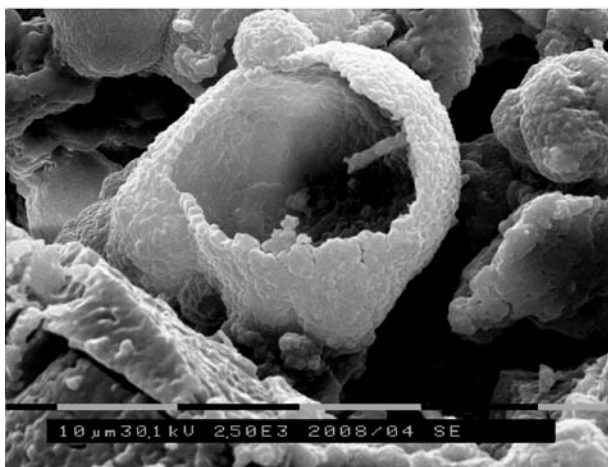


Рис. 2. Микрофотография продуктов окисления (прямого) алюминия (Philips SEM 515)

ления интенсивности протекающих процессов в исходную смесь (Al_2O_3 , Co_2O_3 , Al) вводили различные добавки: ZnO , MgO , Cr_2O_3 и др. В качестве газифицирующегося компонента, выделяющего кислород, в некоторые составы вводили $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Синие и голубые пигменты получены в системах $\text{ZnO—CoO—Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO—CoO—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO—ZnO—CoO—Al}_2\text{O}_3$.

СВС алюмокобальтового пигмента протекает в течение короткого времени с достижением максимальной температуры синтеза 1600 °С. Термопарные измерения показали, что температуры в центре образца и на его по-

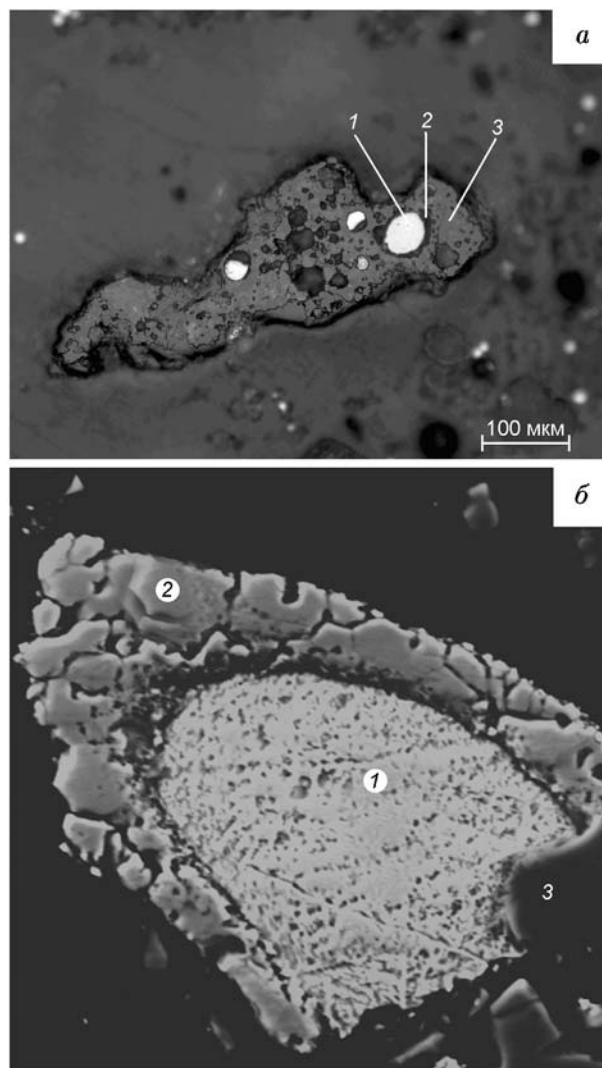


Рис. 3. Микрофотографии шлифа продуктов горения в системе $\text{CoO—Al}_2\text{O}_3$:

a — Axiovert 200M, *б* — Camebax, $\times 1200$; 1 — Co , 2 — CoO , 3 — CoAl_2O_4

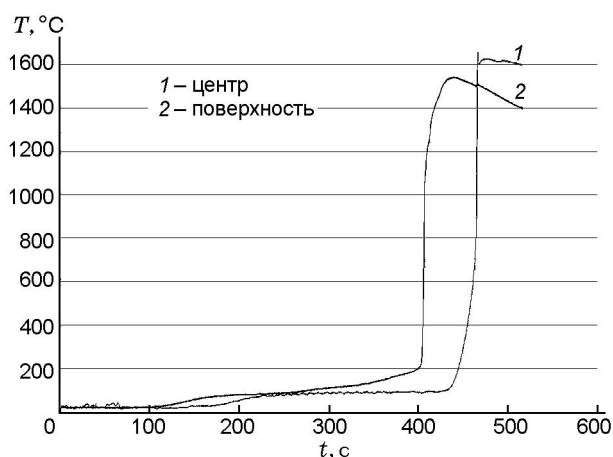


Рис. 4. Термограмма СВС-процесса различных участков образца диаметром 40 мм

верхности совпадают для образцов малого размера и существенно различаются для образцов большого диаметра (рис. 4). При этом образцы диаметром $D = 10, 15$ и 20 мм имеют плоский фронт горения, а образцы большого диаметра горят с искривлением фронта. Аналогичная картина наблюдалась для механически активированных и неактивированных образцов. Предварительная механическая активация шихты снижала температуру ее подгрева на $300 \div 350$ °С. Кроме того, при горении больших образцов зафиксировано длительное свечение после прохождения фронта, что свидетельствует о протекании постпроцессов, в частности об окислении кобальта, выделившегося в результате алюмотермической реакции, взаимодействии его с оксидом алюминия с образованием шпинели. Это приводило к получению качественного продукта за счет увеличения полноты превращения.

Несмотря на все особенности горения, алюмокобальтовая и алюмоникелевая шпинели в свободно-насыпных системах, обладающих в основном открытой пористостью, образуются в мелкодисперсном состоянии, и процесс завершается полным взаимодействием компонентов реакционной смеси, что обеспечивается тщательно подобранным составом и дисперсностью исходных компонентов. Как видно, получение методом СВС керамических пигментов шпинельного типа в мелкодисперсном состоянии в системах свободной насыпки представляет собой сложный стадийный (комбинированный) процесс, протекающий с восстановительной стадией и одновременно с естествен-

Таблица 3
Зависимость скорости горения от диаметра образцов насыпной плотности при получении алюмокобальтового пигмента

D , мм	ε , %	v , м/с
2	65	$2 \cdot 10^{-3}$
4	65	$1.8 \cdot 10^{-3}$
8	60	$1.2 \cdot 10^{-3}$

ной фильтрацией воздуха, обеспечивающей доступ газового реагента извне за счет перепада давления в зоне реакции. На образцах большого диаметра реализуется очаговое зажигание с поверхности, в результате которого по мере перемещения происходит слияние (схлопывание) возникших очагов. При этом может сформироваться и спиновый очаг за счет перераспределения температуры в сечении цилиндра. В результате скорость горения (v) образцов большого диаметра незначительно уменьшается (табл. 3). Алюминий, используемый в составе шихты для получения пигментов, при сжигании разрыхляет образец за счет своего окисления, сопровождающегося увеличением объема при переходе $Al \rightarrow Al_2O_3$, что приводит к изменению его пористости (ε). Из литературных данных известно, что при окислении алюминия в $\gamma-Al_2O_3$ объем увеличивается на 38.57 %, однако при высоких температурах (≈ 1100 °С) фазовый переход $\gamma-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$ сопровождается его уменьшением на 8.0 % [9]. При разложении оксидов кобальта и никеля выделяется кислород, также разрыхляющий образующиеся шпинелиды, что может приводить к затруднению процессов теплопередачи, изменению фильтрации воздушной среды и уменьшению скорости фронта распространения волны, т. е. к усложнению механизма горения.

Обычно скорость горения существенно зависит от пористости исходных образцов, поэтому было исследовано влияние пористости на скорость горения. Соответствующие зависимости для образцов диаметром 15 и 20 мм представлены на рис. 5. Видно, что при малой пористости образца горение затруднено из-за более высокой теплопроводности. Максимальные скорости горения наблюдаются при пористости образцов $50 \div 60$ %, наименьшая — при пористости выше 70 %, что связано с нарушением межчастичных контактов, сопровождаемым уменьшением теплопроводности, и хорошо со-

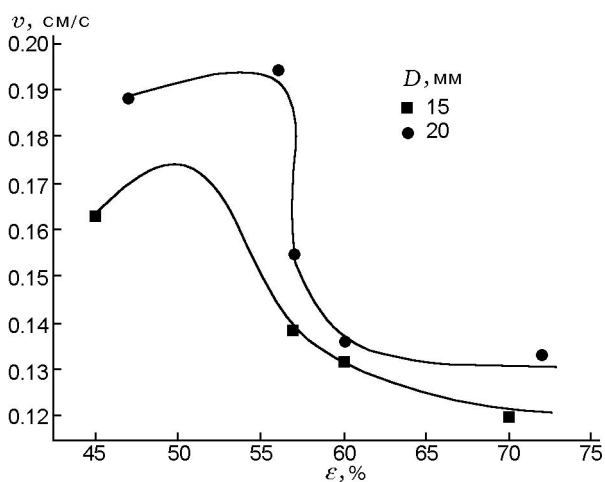


Рис. 5. Зависимость скорости горения от пористости образцов

гласуется с литературными данными [10].

Фазовый состав продуктов синтеза в кобальт- и никельсодержащих пигментах представлен твердыми растворами шпинелей, устойчивыми до температуры $1300 \div 1500^\circ\text{C}$. Синтез алюмоникелевых шпинелей аналогичен алюмокобальтовым.

Зеленые пигменты получены в системах $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, синезеленые — в системе $\text{ZnO}-\text{NiO}-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. Согласно микрорентгеноспектральному анализу, в результате синтеза между шпинелями образуются твердые растворы состава $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Al}_2\text{O}_4$. Характер ИК-спектров (рис. 6) подтверждает образование шпинельных структур в кобальт- и никельсодержащих синтезированных образцах пигментов.

Наблюдаются полосы поглощения тетраэдрически координированного никеля $[\text{NiO}_4]$, кобальта $[\text{CoO}_4]$ и $[\text{NiO}_4] + [\text{CoO}_4]$ при $\nu = 642.7, 661.5$ и 662.9 см^{-1} соответственно. Колебание связи октаэдрически координированного алюминия $[\text{AlO}_6]$ проявляется при $\nu = 554.70 \text{ см}^{-1}$ (кривые 2 и 3) [11, 12]. Эквивалентные замещения NiO на CoO и Al_2O_3 на Cr_2O_3 приводят к образованию твердых растворов шпинелей синезеленой окраски. Увеличение содержания замещенного хрома в октаэдрической позиции сдвигает эту полосу поглощения в низкочастотную область спектра (кри-

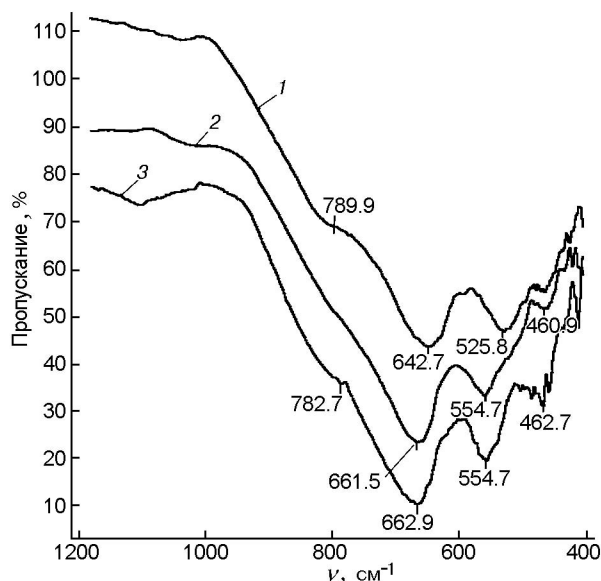


Рис. 6. ИК-спектры пигментов, полученных СВС-методом:

- 1 — $\text{ZnO}-\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$,
- 2 — $\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$,
- 3 — $\text{ZnO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

вая 1). При незначительном содержании замещенного хрома наблюдается ее уширение (кривая 3). Фиксируемый в области $\nu \approx 460 \text{ см}^{-1}$ пик свидетельствует о присутствии в составе пигментов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В продуктах синтеза никельсодержащих пигментов обнаруживается небольшое количество частично обращенной шпинели, колебания связей которой проявляются при $\nu \approx 1090 \text{ см}^{-1}$ и в области $\nu \approx 780 \div 790 \text{ см}^{-1}$. Это обусловлено тем, что катионы никеля могут размещаться как в тетраэдрических, так и октаэдрических пустотах кристаллической решетки шпинели, в отличие от катиона кобальта, которому присуща только тетраэдрическая координация.

Кобальт- и никельсодержащие пигменты шпинельного типа, полученные методом СВС, находятся в мелкодисперсном состоянии с размером частиц преимущественно $< 50 \text{ мкм}$, что позволяет исключить трудноосуществимую для этих материалов стадию измельчения. Использование в процессе синтеза пигментов незначительного избытка Al_2O_3 (по сравнению со стехиометрическими составами CoAl_2O_4 и NiAl_2O_4) приводит к полиморфному превращению низкотемпературной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стабильный высокотемпературный оксид $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (инертный корунд), что, наряду с температур-

Таблица 4

Характеристики цвета пигментов (в системе МКО 1964)

Пигмент системы	Цвет	Координаты цветности		Тон, λ_d , нм	Чистота цвета, %
		x_{10}	y_{10}		
MgO—ZnO—CoO—Al ₂ O ₃	Ультрамарин	0.250	0.311	488	23
ZnO—NiO—Cr ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃	Травянисто-зеленый	0.221	0.387	496	32
ZnO—CoO—NiO—Cr ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃	Бирюзовый	0.230	0.330	493	29

ными факторами, препятствует спеканию частиц образцов [9].

Горение вышеназванных систем в виде образцов большого диаметра при большой пористости протекает стабильно, все образцы сгорают полностью, наблюдаются наиболее воспроизводимые результаты, и пигменты, полученные в порошкообразном состоянии, имеют качественные цветовые характеристики, представленные в табл. 4.

ВЫВОДЫ

Получение керамических пигментов шпинельного типа методом СВС в мелкодисперсном состоянии представляет собой сложный стадийный (комбинированный) процесс, протекающий с восстановительной стадией и одновременной естественной фильтрацией воздуха.

Выделившийся в процессе термитной реакции кобальт в постпроцессе участвует в дальнейших реакциях, тепловыделение которых способствует увеличению полноты превращения и тем самым улучшает качество и цвет пигментов.

При горении образцов малого диаметра наблюдается плоский фронт, который переходит в многоочаговый на больших образцах.

Максимальные скорости горения исследованных систем достигаются при пористости образцов 50 ÷ 60 %.

СВС-пигменты в мелкодисперсном состоянии получены впервые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007.
2. Пат. 2057729. Шихта для получения керамического пигмента цвета морской волны / Гладун Г. И., Исакова А. З., Ксандопуло Г. И. // Бюл. изобрет. — 1996. — № 10.
3. Тарасов А. Г., Горшков В. А., Юхвид В. И. Конкурирующие химические превращения в волне горения смеси Fe₂O₃/Cr₂O₃/Al // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 89–91.
4. Джадд Д., Вышецкий Г. Цвет в науке и технике / пер. с англ. под ред. Л. Ф. Артюшина. — М.: Мир, 1978.
5. Мержанов А. Г. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. — Черногловка: Территория, 2003.
6. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии / под ред. А. Г. Мержанова. — Черногловка: ОИХФ АН СССР. — 1975. — С. 174–188.
7. Сеплярский Б. С., Брауэр Г. Б., Тарасов А. Г. Механизм распространения фронта реакции в смеси Cr₂O₃ + 2Al // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 3. — С. 69–74.
8. Рузинов Л. П., Гуляницкий Б. С. Равновесные превращения металлургических реакций. — М.: Металлургия, 1975.
9. Хорошавин Л. Б. Шпинелидные наноогнеупоры. — Екатеринбург: Уро РАН, 2009.
10. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
11. Барабанов В. Ф. Современные физические методы в геохимии. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1990.
12. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов. — М.: Недра, 1976.

Поступила в редакцию 7/X 2010 г.,
в окончательном варианте — 2/VI 2011 г.