

УДК 548.736

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫХ СУЛЬФИДОВ И СУЛЬФОСОЛЕЙ

© 2009 С.В. Борисов*, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 30 октября 2008 г.*

Многие ртутьсодержащие минералы из класса сульфидов и сульфосолей имеют в основе строения структурный тип сфалерита (ZnS) — высокосимметричную структуру, где оба компонента занимают позиции с высокой точечной симметрией, обеспечивающей устойчивую ориентацию направленных межатомных взаимодействий. На примерах некоторых структур природных соединений этого класса показано, что геометрическая матрица для катионов и анионов стремится сохраниться при изменении химического состава, вызываемого миграцией элементов в природных условиях. Подтверждены основные законы кристаллообразования: ведущая роль семейств плотноупакованных (кристаллографических) плоскостей, автономность упорядочения разных сортов атомов, приверженность анионов серы к симметрии с зеркальными плоскостями и тенденция к кластеризованию при образовании кристаллических структур, примером чего могут служить атомные группировки $[\text{As}_4\text{S}_{12}]^{12-}$, $[(\text{Cs}, \text{Tl})\text{S}_{12}]^{23-}$, $[\text{Tl}_2\text{S}_{12}]^{22-}$.

Ключевые слова: структурообразующие факторы, катионные и анионные матрицы, строительные блоки, структуры сульфидов и сульфосолей, ртутьсодержащие минералы.

ВВЕДЕНИЕ

Многие ртутьсодержащие природные сульфиды и сульфосоли имеют в основе строения структурный тип сфалерита (ZnS) — высокосимметричную структуру, где оба компонента занимают позиции с высокой точечной симметрией, обеспечивающей устойчивую ориентацию направленных межатомных взаимодействий [1]. Можно полагать, что геометрические матрицы для катионов и анионов, где каждый атом окружен тетраэдром из атомов другого сорта, будут стремиться сохраниться при изменении химического состава, вызываемого миграцией элементов в природных условиях. В идеале эти матрицы представляют собой трехслойные плотнейшие (по геометрии) упаковки с гранецентрированными кубическими ячейками F_k , смещенными относительно друг друга на $1/4$ диагонали куба $a_k \sqrt{3}/4$. В соответствии с нашей концепцией, полагающей, что кристаллическую структуру определяют симметрично-связанные системы плотноупакованных атомных плоскостей [2], это означает, что в основе данных структур лежит комплекс плоскостей $\{111\}$, ориентированных как грани октаэдра, с тригональными сетками (3^6) атомов в них. Есть и производный от него комплекс плоскостей $\{200\}$ с квадратными 4^4 сетками тех же атомов, причем их межплоскостные расстояния соотносятся как: $d_{\{111\}}:d_{\{200\}} = 1:0,866$ [3]. Не претендуя на адекватность с природными процессами, можно смоделировать механизмы преобразований катионных и анионных матриц при вариации составов минералов.

* E-mail: borisov@che.nsk.su

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассмотрим наиболее простые структуры α - и β -HgS. В более симметричной кубической β -HgS (минерал метациннабарит с идеальной структурой типа сфалерита, $F\bar{4}3m$, $a = 5,537 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 199,8 \text{ \AA}^3$ [4]), представляющей, как сказано выше, две кубические гранецентрированные решетки — соответственно катионную и анионную — смещенные на 1/4 объемной диагонали. Причем катионы и анионы окружены правильными тетраэдрами ионов противоположного знака, образующими отдельные плотнейшие трехслойные ABC-упаковки с заполнением половины тетраэдрических пустот по "алмазному" закону.

В природе более распространена устойчивая тригональная модификация α -HgS — минерал циннобарит (киноварь) ($P3_121$, $a = 4,1317$, $c = 9,4451 \text{ \AA}$, $Z = 3$, $V = 141,54 \text{ \AA}^3$, $c/a \approx 2,53$ [4]). Его структура построена из цепочек Hg-полиэдров, расположенных по спирали, в которых два ближайших к Hg атома S находятся на расстоянии $2,368 \text{ \AA}$, следующие 4 атома, дополняющие координацию Hg до искаженной октаэдрической, — на расстоянии $>3 \text{ \AA}$. Казалось бы, по первому впечатлению, со структурным типом сфалерита ничего общего. Однако атом Hg, размноженный осью 3_1 , образует катионную R-подъязычку, которую можно пересчитать в гранецентрированную ромбоэдрическую (псевдокубическую) с $a_{th} = b_{th} = c_{th} = 5,74 \text{ \AA}$, $\alpha_{th} = \beta_{th} = \gamma_{th} = 92,5^\circ$ [5] (рис. 1) Таким образом, катионный каркас α -HgS незначительно отличается от кубического катионного каркаса β -HgS, а структуры α - и β -HgS различаются только положением анионов: в α -HgS они из $[\text{Hg}_4]$ -тетраэдров переместились через общую треугольную грань в объем $[\text{Hg}_6]$ -октаэдров, оставшись ближе к общему ребру $[\text{Hg}—\text{Hg}]$ этих полиэдров. Приняв во внимание относительную стабильность катионной матрицы ртути и возможность миграции в ней анионов, рассмотрим некоторые структуры ртутьсодержащих сульфосолей, в основе которых часто лежит каркас из связанных вершинами одинаково ориентированных MS_4 -тетраэдров (M — атомы металла), аналогично протомотиву в сфалерите.

В качестве возможного примера рассмотрим модель оптимального перехода от начального состава β -HgS к составу, где часть катионов должна заместиться на химически более активные Sb^{3+} или As^{3+} . Для их окружения желателен "зонтик" из трех атомов S, кроме того, эти химически прочные комплексы должны быть удалены друг от друга. Минимальное усложнение исходной кубической F-решетки (при максимальном сохранении симметрии) — это удвоение параметра. В увеличенном в 8 раз объеме новой кубической ячейки вместо одной катионной позиции $4a$ получаем расщепление, например, для симметрии $I\bar{4}3m$: $12d(1/4 1/2 0) + 12e(\sim 1/4 0 0) + 8c(1/4 1/4 1/4) = 32$. При указанных координатах суммарная катионная подрешетка копирует увеличенный в 8 раз объем катионной подрешетки β -HgS с сохранением количества позиций, но с возможностью дифференциации катионов на три сорта. Наиболее изолированными друг от друга будут позиции $8c$ ($\Delta r = a/2 \sim 5 \text{ \AA}$). При полном их заполнении катионом As^{3+} или Sb^{3+} анионная матрица может освободиться от восьми анионов на ячейку, так как каждому As (Sb) достаточно трех атомов S, четвертая же вершина его анионного тетраэдра может быть вакантной. Однако если все оставшиеся катионные позиции будут заняты Hg^{2+} , то суммарный положительный заряд $12 \times 2 + 12 \times 2 + 8 \times 3 = 72$ потребовал бы 36 атомов S на ячейку, а не $32 - 8 = 24$. Проблема решается по-разному: во-первых, двухвалентная ртуть может замещаться на одновалентные Ag или Cu, во-вторых, возможны катионные вакансии. Так, в галхаите $(\text{Hg,Cu,Zn})_{12}(\text{As,Sb})_8 \times (\text{Cs,Tl})_2\text{S}_{24}$ ($I\bar{4}3m$, $a = 10,379 \text{ \AA}$, $Z = 1$ [6, 7]) структурная позиция $12e(\sim 1/4 0 0)$ полностью вакантна, а большая полость,

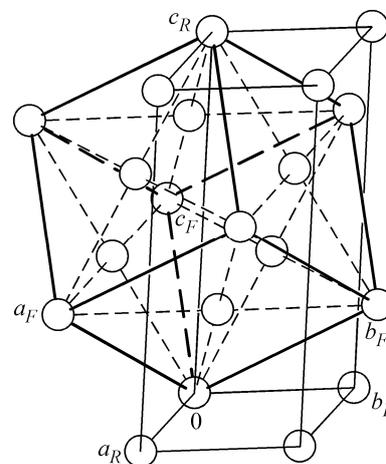


Рис. 1. Соотношение гексагональных параметров решетки (a_R , b_R , c_R) α -HgS с параметрами псевдокубической F-решетки (a_F , b_F , c_F)

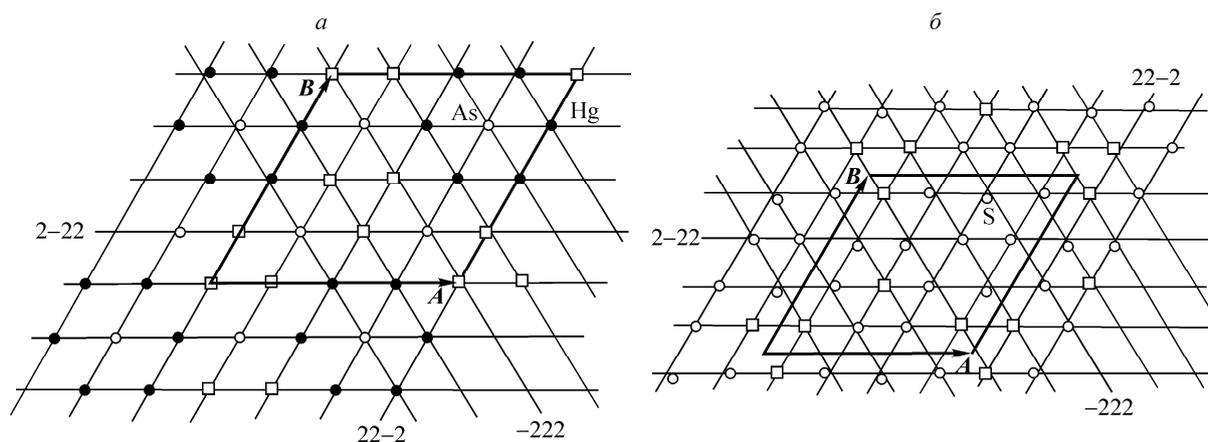


Рис. 2. Структура галхаита: *a* — сетка узлов в плоскости (222), образованная пересечением ее с плоскостями $(2\bar{2}2)$, $(22\bar{2})$, $(\bar{2}22)$, и реальные положения катионов Hg и As; \square — вакантные узлы; *A*, *B* — трансляции в данной плоскости (и угол между ними) $A = -a + c = 14,658 \text{ \AA}$, $B = -a + b = 14,658 \text{ \AA}$, $\gamma = 60^\circ$; *b* — аналогичная сетка узлов, смещенная по отношению к предыдущей, реальные позиции атомов S на плоскости (222)

образовавшаяся из-за компактного отсутствия шести катионов и четырех анионов, стабилизирована крупным катионом $(\text{Cs}, \text{Tl})^{1+}$. Тем не менее, как катионы, так и анионы расположены в точках пересечения своих систем структурообразующих плоскостей, индексы которых в связи с удвоением параметра кубической ячейки стали $\{222\}$. На рис. 2, *a*, *b* показано расположение атомов и вакансий в катионных и анионных сетках, сохранивших идеальную геометрию 3^6 . Обусловленная высокой симметрией стабильность структуры такова, что кроме этих дефектов она допускает еще частичную заполненность оставшихся катионных позиций.

Кристаллохимия тетраэдрических сфалеритоподобных ртути содержащих сульфосолей, к типу которых относится галхаит, подробно обсуждалась в ряде работ [1]. Сделаем также несколько замечаний: если начать описание с крупного одновалентного катиона (Cs, Tl) — а возможно, именно он служит "темплатом", т.е. ядром кристаллизации, — то его ближайшее окружение образуют 12 атомов серы из четырех зонтиков $[(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3]$ с образованием лавесовского полиэдра (рис. 3). Следующая оболочка — "кольчуга" из металлических атомов (Hg, Cu) в виде гептапараллелоэдра Федорова, 24-вершинника, представляющего октаэдр, вершины которого срезаны кубом (рис. 4, *a*). Поскольку данные полиэдры заполняют все пространство, эти "строительные блоки", соприкасаясь гранями, образуют структуру галхаита. Весьма высокая симметрия и относительно небольшой параметр кубической ячейки гарантируют существование геометрических аналогов галхаита. Достаточно близкой оказалась, например, типовая

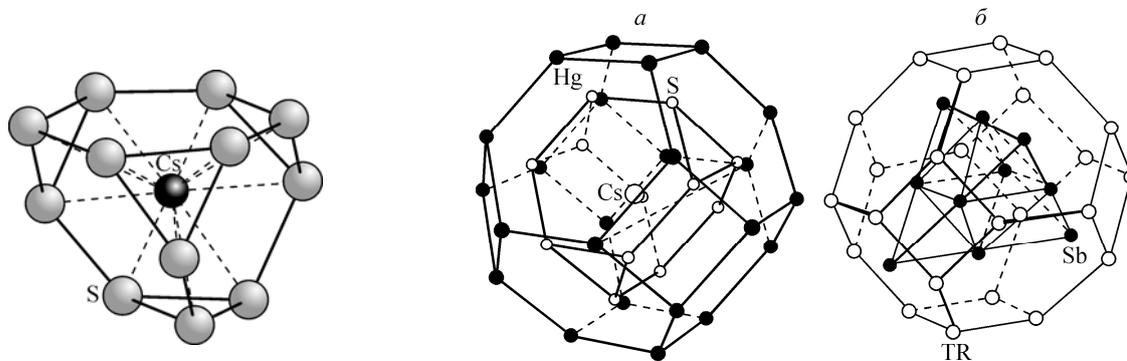


Рис. 3. Координационный полиэдр катиона (Cs, Tl) в структуре галхаита

Рис. 4. Окружение $[(\text{Cs}, \text{Tl})\text{S}_{12}]$ в структуре галхаита — *a*; окружение $[\text{Sb}_6]$ в структуре $\text{TR}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ — *b*

Т а б л и ц а 1

Координаты катионов и анионов в структуре швацита из двух определений $x_1y_1z_1$ [9], $x_2y_2z_2$ [10] и их идеальные значения для структурного типа сфалерита ($x_0y_0z_0$)

Атом	Позиция	x_0	y_0	z_0
		x_1	y_1	z_1
		x_2	y_2	z_2
(Cu, Hg)	12d (1/4, 1/2, 0)	1/4	1/2	0
		1/4	1/2	0
		1/4	1/2	0
Cu	12l (x, 0, 0)	0,250	0	0
		0,212	0	0
		0,215	0	0
Sb	8c (x, x, x)	0,250	0,250	0,250
		0,267	0,267	0,267
		0,265	0,265	0,265
S(1)	24g (x, x, z)	1/8 = 0,125	1/8 = 0,125	3/8 = 0,375
		0,1133	0,1133	0,361
		0,1154	0,1154	0,357
S*(2)	2a (0, 0, 0)	0	0	0
		—	—	—
		0	0	0

* Атом S*(2) не был обнаружен в структурном определении [9], но установлен при более позднем исследовании другого образца галхаита [10].

структура $\text{TR}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ (пр.гр. $I\bar{4}3m$, $a = 10,743 \text{ \AA}$ для $\text{TR} = \text{Y}$, $Z = 4$ [8]), существенная часть катионного каркаса которой идентична с галхаитовым. Только вместо крупного (Cs,Tl)-катиона здесь октаэдр $[\text{Sb}_6]$, так что все вакантные в галхаите катионные позиции полностью заполнены катионами (см. рис. 4, б).

В структуре другого представителя обсуждаемых минералов с такой же симметрией — швацита $(\text{Cu,Hg})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ ($I\bar{4}3m$, $a = 10,453 \text{ \AA}$, $Z = 2$ [9, 10]) — все три катионные позиции заполнены (в ячейке $24(\text{Cu,Hg})$, $8(\text{Sb,As})$, 26S), поскольку доля Hg^{2+} сильно сокращена в пользу одновалентной меди. Частичный дефицит анионов ликвидируется за счет возможной добавочной позиции в центре катионного октаэдра, т.е. позиции, которую в галхаите занимал крупный одновалентный катион. Анализ структуры показывает, что проблема заполнения довольно обширной полости в структуре заслуживает пристального внимания. Так, по данным работы [9] в шваците ее занимает октаэдрический кластер $[\text{Cu}_6]$, вписанный в анионный полиэдр Лавеса, тогда как в более поздней работе [10] показано, что частичный дефицит анионов ликвидируется за счет установленной добавочной позиции серы в центре этого катионного октаэдра. Оценить реальные отклонения атомов от идеальных положений можно по табл. 1, где даны координаты атомов двух структурных определений и их идеальные значения.

Структура тетрагонального сталдерита ($I\bar{4}2m$, $a = 9,855$, $c = 10,937 \text{ \AA}$, $Z = 2$ [11]) — в ячейке содержится 4 $[\text{TiCu}(\text{Zn,Fe,Hg})_2\text{As}_2\text{S}_6]$ — также с достаточно высокой симметрией, может считаться еще одной вариацией усложненного структурного типа "блеклых руд" [1]. Позиция $8f$, занятая двухвалентными катионами, и позиция Cu^{1+} ($4d$) в совокупности занимают места позиции $12d$ рассмотренных выше структур (табл. 2). Катионы мышьяка (позиция $8i$) образуют примитивную псевдокубическую подъячейку, аналогичную таковой в галхаите и шваците. Таким образом, в ячейке, эквивалентной по объему восьми ячейкам $\beta\text{-HgS}$, вместо 32 катионов

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов катионной и анионной подрешеток сталдерита [11] и их "идеальные" значения для структурного типа сфалерита (в скобках)

Атом	Позиция	x	y	z
Центр [Tl ₂]	2b	0 (0)	0 (0)	0,500 (1/2)
Cu	4d	0 (0)	0,500 (1/2)	0,250 (1/4)
(Zn, Fe, Hg)	8f	0,2253 (1/4)	0,500 (1/2)	0,500 (1/2)
As	8i	0,2628 (1/4)	0,2628 (1/4)	0,2495 (1/4)
S(1)	16j	0,100 (1/8)	0,3385 (3/8)	0,3801 (3/8)
S(2)	8i	0,1265(1/8)	0,1265(1/8)	0,500 (1/2)

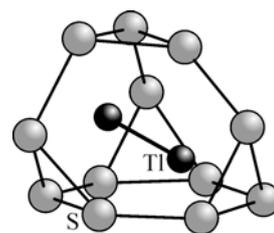


Рис. 5. Структура сталдерита. Анионный полиэдр Лавеса вокруг гантели [Tl]₂

и 32 анионов имеем 20 "тетраэдрических" катионов и 24 аниона S. Две пустоты, возникшие в I -ячейке из-за отсутствия двух катионных октаэдров и двух анионных тетраэдров с общим центром, как в структуре галхаита, заняты здесь парами крупных катионов Tl с весьма коротким расстоянием Tl—Tl 3,29 Å (в металлическом Tl это 3,41 Å). Анионное окружение данной кластерной пары представляет собой 12-вершинник атомов серы, близкий по форме к полиэдру Лавеса (рис. 5).

В рассмотренных выше структурах наличие регулярных катионных и анионных матриц с F_k -подрешетками было вполне очевидно. В рамках нашей модели просто идет существенное изменение состава катионной матрицы разными сортами атомов, но при сохранении ее геометрии, задаваемой решеткой точек пересечений систем структурообразующих плоскостей {111}. Характерно, что трехвалентные катионы располагались во всех случаях по узлам примитивной кубической подрешетки, т.е. с максимальным удалением друг от друга. Более сложный случай имеет место в структуре ромбоэдрического акташита $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$ ($R3$, $a = 13,73$, $c = 9,329$ Å, $Z = 3$ [12, 13]), где 4 катиона As^{3+} образуют тетраэдрическую группировку, а отсутствующий в ее центре атом серы — общая потенциальная вершина четырех координационных тетраэдров вокруг As. Это единственный дефект анионной матрицы, катионная же без дефекта, а ее ориентация такова, что объемная диагональ сфалеритовой подъячейки совпадает с параметром c эле-

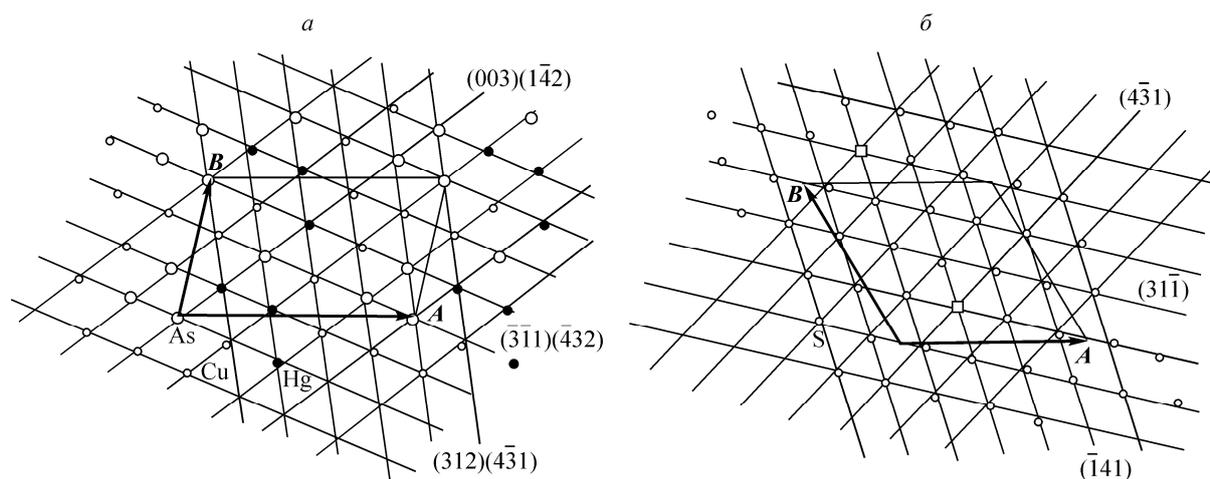


Рис. 6. Структура акташита: a — тригонная (3^6) сетка катионов в плоскости $(\bar{1}41)$, образованная следами пересечений ее другими плотноупакованными плоскостями; трансляции плоской ячейки: $A = a - c = 16,635$ Å, $B = -2/3a - 1/3b + 2/3c = 10,096$ Å, угол равен $77,58^\circ$; b — тригонная (3^6) сетка анионов в плоскости (003), образованная следами пересечений ее другими плотноупакованными плоскостями; трансляции плоской ячейки: $A = b$, $B = a$, \square — вакантный узел

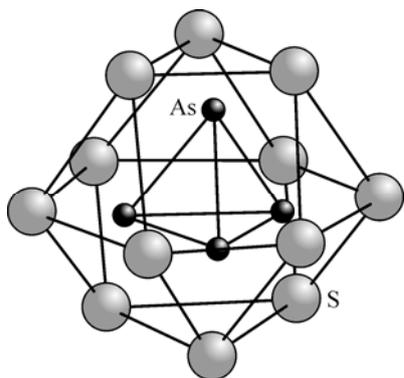


Рис. 7. Структура акташита: кубооктаэдр $[S_{12}]$ вокруг тетраэдра $[As_4]$

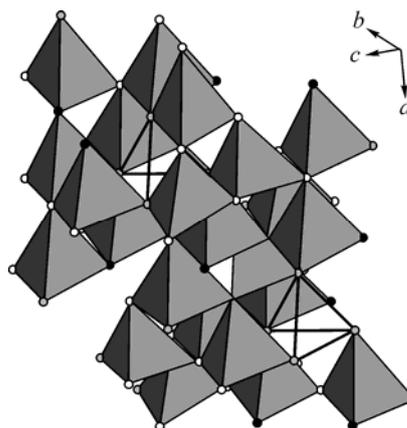


Рис. 8. Каркас из S-центрированных катионных тетраэдров в структуре акташита. Пустой тетраэдр $[As_4]$ выделен черными линиями

ментарной ячейки. Несмотря на сложные объемные соотношения, — объем F_k -подъязычки равен $4/39$ объема V_0 элементарной ячейки акташита, — катионная подъязычка имеет практически идеальную геометрию ($a_k = 5,38 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), а подрешетка узлов представляет собой точки пересечения трех (связанных тройной осью!) систем плоскостей: $(\bar{1}41)$, $(\bar{3}\bar{1}1)$, $(4\bar{3}1)$, исполняющих роль структурообразующих $\{111\}_k$ (рис. 6, *a*). Как известно, количество точек пересечения определяет детерминант из индексов плоскостей: $|\bar{1} 4 1/\bar{3} \bar{1} 1/4 \bar{3} 1| = 39$, показывающий, что в катионной матрице вакансий нет, а анионная — при той же геометрии — имеет 3 вакансии на ячейку (см. рис. 6, *b*). Несомненный интерес в структуре акташита представляет пустой тетраэдр из четырех атомов As, окруженный кубооктаэдром атомов серы — блок $[As_4S_{12}]^{12-}$ с расстояниями As—As в интервале $3,514\text{—}3,576 \text{ \AA}$ (рис. 7) [13]. Таким образом, вместо максимального взаимного разделения трехвалентные катионы образовали кластеры, не нарушая существенно общую геометрию катионной матрицы.

Необходимо обратить внимание и на другую особенность структуры акташита, отчасти связанную с регулярностью катионной матрицы. Все атомы серы расположены вблизи центров катионных тетраэдров, одной из вершин которых служит As^{3+} , а остальные для S(1) — Hg и 2Cu, S(2) — 2Hg и Cu, S(3) — Hg и 2Cu, S(4) — 3Cu. Это характеризует особую устойчивость структуры, причем все S-центрированные тетраэдры связаны только вершинами в трехмерный каркас с четырьмя "висячими" вершинами, образующими $[As_4]$ -тетраэдр (рис. 8). Весьма близкое сходство структуры акташита со структурой новацкита $Cu_6Zn_3As_4S_{12}$ [14], где катионный состав существенно иной, подтверждает стабильность катионной матрицы.

Принципиально другое взаимное расположение таких же катионной и анионной матриц было обнаружено в структуре минерала лафитита $AgHgAsS_3$ (Aa , $a = 7,732$, $b = 11,285$, $c = 6,643 \text{ \AA}$, $\beta = 115^\circ$, $Z = 4$ [15]), отнесенной авторами к структурному типу PbS [16], в котором катионы и анионы находятся взаимно в октаэдрическом окружении, т.е. их F_k -матрицы смещены по отношению друг к другу в идеале на половину диагонали куба $a_k\sqrt{3}/2$. При этом образуется общая для всех атомов псевдокубическая примитивная подъязычка P_k с параметром, равным половине ребра F_k -подъязычки. Структурообразующими семействами плоскостей P_k -подрешетки в лафитите служат $(\bar{2}31)$, $(\bar{2}\bar{3}1)$, (002) , все 24 точки пересечения которых в элементарной ячейке структуры "заселены" атомами. В рамках нашей модели строение лафитита приближено к α -HgS, где также взаимное окружение катионов и анионов искаженное октаэдрическое [5].

Приведенные факты свидетельствуют о высокой устойчивости кубической (или псевдокубической) матрицы узлов подрешетки, образованной комплексом плоскостей $\{111\}$ и их производными. В зависимости от состава и химических взаимодействий эти позиции могут по-

разному заниматься как катионами, так и анионами, или быть вакантными, но геометрия псевдотрансляционной решетки узлов сохраняется, подтверждая нашу концепцию кристаллического состояния [2].

ВЫВОДЫ

В совокупности с полученными ранее результатами [2, 5] приведенные выше данные подтверждают основные законы кристаллообразования [2]:

1. *Ведущая роль в образовании кристаллических структур систем параллельных равноудаленных плоскостей, точки пересечения которых определяют расположение атомов.* Эти системы обладают существенным запасом прочности: так, в галхаите отсутствие 12 катионов из 32 не изменило геометрию расположения оставшихся 20; точно так же отсутствие 8 анионов из 32 фактически не повлияло на расположение 24 оставшихся. Катионные матрицы с разным распределением и количественным соотношением катионов разных сортов сохраняют идентичную геометрию: в шваците, галхаите и сталдерите с пространственно разделенными трехвалентными катионами, в акташите с "кластерной" группой [As₄].

2. *Автономность упорядочения разных сортов атомов.* В рассмотренных выше структурах можно говорить об эффектах независимого упорядочения катионов и анионов, хотя геометрии катионных и анионных матриц были подобны. Интересен случай, когда одна и та же позиция занимает в одной структуре Cs, в другой — "кластерной" группой [Tl₂] (галхаит и сталдерит).

3. *Приверженность анионов серы к зеркальной симметрии, идеально упорядочивающей положение атомов по одной координате.* В наших предыдущих работах [17, 18] отмечалась тенденция сульфидов кристаллизоваться в пространственных группах с зеркальными плоскостями, перпендикулярными трансляциям $\approx 4 \text{ \AA}$, где все атомы были вынуждены располагаться на этих зеркальных плоскостях. В сфалеритовой структуре β -HgS, в галхаите, шваците, сталдерите атомы серы занимают частные позиции на диагональных зеркальных плоскостях, разделенных расстояниями, кратными 3,8—4,1 \AA . В низкосимметричных структурах тоже часто просматривается псевдозеркальная симметрия.

4. *Эффект кластерирования, фрагментации, "строительных блоков".* Здесь проявляется физически понятная причина: если силы упорядочения меньше сил взаимодействия атомов в некоторой атомной группировке, то при кристаллизации эта группировка заметно не меняет взаимного расположения атомов и ее можно считать единым объектом с центром в центре массы [19]. На роль строительного блока могут претендовать группировки [As₄S₁₂]¹²⁻ в акташите, [(Cs,Tl)S₁₂]²³⁻ в галхаите, [Tl₂S₁₂]²²⁻ в сталдерите.

В заключение отметим еще один аспект проделанной работы, который может найти практическое применение. Присутствие в структурах "блеклых руд" больших полостей может быть использовано для консервации катионов тяжелых (и вредных) металлов (Cs, Tl, Pb и т.д.). Точно так же в структурах может консервироваться и ртуть, замещая медь. И, наконец, наличие в рассмотренных структурах минералов (а также в других, не затронутых в работе) одинаковых катионных и анионных подрешеток с близкими по геометрии плотными атомными сетками объясняет образование часто встречающихся в природе многочисленных минеральных ассоциаций. Идентичные атомные сетки в структурах не только способствуют эпитаксиальным контактам при последовательной кристаллизации минералов близких составов, но и облегчают твердофазные превращения при дальнейших изменениях внешних условий. Так что каждая вариация элементного состава организует свою локальную структуру в рамках некоторой общей геометрической матрицы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 08-05-00087.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Победимская Е.А., Каплунник Л.Н., Петрова И.В. // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – 1991. – **25**. – С. 119 – 214.
2. Борисов С.В., Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 664 – 670.
3. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Вестник Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского. Сер. Физика твердого тела. – 2006. – Вып.1(9). – С. 1 – 15.
4. Schleid T., Lauxmann P., Schneck C. // Z. Kristallogr. – 1999. – **16**. – S. 95.
5. Магарилл С.А., Борисов С.В., Первухина Н.В., Пальчик Н.А. // Успехи химии. – 2007. – **76**, № 2. – С. 115 – 146.
6. Chen T.T., Szymanski J.T. // Canad. Mineral. – 1982. – **20**, N 4. – P. 575 – 577.
7. Васильев В.И., Первухина Н.В., Борисов С.В., Магарилл С.А. // ЗРМО. – 2009. – **138**, № 2. – С. 83 – 92.
8. Глякин В.П., Борисов С.В., Цейтлин М.Н. // Журн. неорган. химии. – 1988. – **33**. – С. 303 – 306.
9. Каплунник Л.Н., Победимская Е.А. Белов Н.В. / Докл. АН СССР. – 1980. – **253**. – С. 105 – 107.
10. Karanovic L., Svetkovic L., Poleti D. et al. // Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monats. – 2003. – N 11. – S. 503 – 520.
11. Graeser S., Schwander H., Wulf R., Edenharter A. // Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. – 1995. – **75**. – S. 337 – 345.
12. Каплунник Л.Н., Победимская Е.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. – 1980. – **251**. – С. 96 – 98.
13. Васильев В.И., Первухина Н.В., Борисов С.В. и др. // ЗРМО. – 2009. – **138**, № 2. – С. 75 – 82.
14. Новацкий В. // Кристаллография. – 1982. – **27**, вып. 1. – С. 49 – 50.
15. Nakai I., Appleman D.E. // Amer. Miner. – 1983. – **68**. – P. 235 – 244.
16. Ramsdell L.S. // Ibid. – 1925. – **10**. – P. 281 – 304.
17. Borisov S.V., Podberezskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. // Z. Kristallogr. – 1998. – **213**. – S. 253 – 258.
18. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Подберезская Н.В. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 2. – С. 324 – 334.
19. Борисов С.В., Магарилл С.А., Романенко Г.В., Первухина Н.В. // Там же. – С. 335 – 342.