

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **55, №4, 2002** X, м, чesк, й журнал
Армен, ,

УДК 546.28.16.553.677:549.6.54 – 114

**ЧЕТЫРЕХКРЕМНИФТОРИСТЫЕ СЛЮДЫ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО
СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ**

Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии им.М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 X 2001

Изложены результаты исследований по оптимизации физико-химических параметров процессов получения четырехкремнифтористых слюд: К-тениолита и К-безалюминиевой из синтетического дигидрата силиката магния - $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ в пирогенных условиях из расплава. Для этого исследованы реакционные смеси $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O - K_2SiF_6 - LiF$ и $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O - K_2SiF_6$, составы которых близки к стехиометрии фторслюд: К-тениолита ($KMg_2Li[Si_4O_{10}]F_2$) и К-безалюминиевой ($KMg_{2.5}[Si_4O_{10}]F_2$), в интервале 1100 - 1200 °С.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 26.

Неорганические полимеры – слюды, относятся к слоистым силикатам с типовой кристаллохимической формулой: $X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_2$, где X – крупные катионы межслоевого пространства (K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cs^+ и др.), Y – катионы октаэдрической сетки (Mg^{2+} , Li^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и др.), Z – катионы тетраэдрической сетки (Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} , Ge^{4+} и др.).

Искусственные слюды обладают уникальными свойствами, во многом превосходящими технические характеристики их природных аналогов. Их применяют в пленочных и полупроводниковых схемах в качестве подложки, в радиационной технике – в качестве детектора осколков деления урана, как материал оптических окон в вакуумных приборах, работающих при высоких температурах, в качестве армирующего и теплоизоляционного материала, в радиолампах и конденсаторах, окнах волноводов, термометрах сопротивления и других устройствах [1-4]. В ряде перечисленных отраслей в виде мелких кристаллов широко используют четырехкремнифтористые слюды. В связи с этим разработка новых и усовершенствование существующих методов получения этих фторслюд приобретают все возрастающее значение. Одним из

возможных путей дальнейшего совершенствования методов синтеза четырехкремнифтористых слюд является использование более реакционноспособного сырья в виде синтетических силикатов, в частности, синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ).

С целью получения четырехкремнифтористых слюд – К-тениолита ($\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) и К-безалюминиевой ($\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) из ДГСМ в качестве модельных были выбраны системы ДГСМ– K_2SiF_6 –LiF и ДГСМ– K_2SiF_6 . Указанные четырехкремнифтористые слюды, являющиеся Si-богатыми конечными членами слюд, обладают рядом ценных свойств. Они имеют весьма низкую температуру кристаллизации ($t_{\text{пл}}=1210$ и $t_{\text{пл}}=1260^\circ\text{C}$, соответственно [1,8]), что позволяет получать более чистые кристаллы. Их получают из расплава (при $1250\text{--}1400^\circ\text{C}$) с использованием исходных смесей, состоящих из чистых реактивов (SiO_2 , MgO, MgF_2 , KF, K_2CO_3 , LiF и др.) и чистых минералов (талк) [5 – 8].

В настоящей работе изложены результаты исследований по совершенствованию методик и оптимизации физико-химических параметров процессов получения фторслюд – К-тениолита и К-безалюминиевой из расплава в вышеуказанных системах. Эта работа является частью исследований по синтезу слоистых фторсиликатов из расплава.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ использовали ДГСМ и реактивы – кремнефторид калия (K_2SiF_6), фторид лития (LiF) ("х.ч."). ДГСМ был получен по методике [9]. Его оксидный состав, рассчитанный на основании химического анализа (масс. %): SiO_2 44,03; MgO 27,78; R_2O_3 0,8; H_2O^+ 14,80; H_2O^- 12,41; Σ 99,82, близок к стехиометрическому ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). ДГСМ был изучен также методами кристаллооптического, термического, рентгенографического при комнатной и высокой температурах (дифрактометр "ДРОН-2" с высокотемпературной приставкой, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) (рис. 1). Подробности о ДГСМ и его поведении при нагревании приведены в [11]. Фазовый состав продуктов обработки ДГСМ (т. е. синтезируемых поликристаллических образцов) и полученные фторслюды – К-тениолит и К-безалюминиевая, исследованы методами кристаллооптического и рентгенографического анализов.

Составы реакционных смесей рассчитывали исходя из формулы К-фтортениолита ($\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) и К-безалюминиевой слюды ($\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) с некоторым избытком фтора. Были изучены реакционные смеси: ДГСМ– K_2SiF_6 –LiF (I) и ДГСМ– K_2SiF_6 –MgO (II). Количество MgO в смеси (II) составляло 2 – 4 масс. %.

Синтез слюд осуществляли во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления.

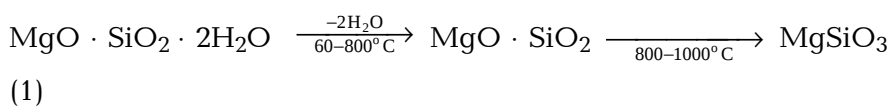
Результаты и их обсуждение

Кристаллосинтез К-фтортениолита и К-безалюминиевой слюды осуществляли из расплава по следующему режиму: плавление реакционных смесей I и II в интервале температур 1100-1200°C, выдержка полученных расплавов в течение 15-20 мин и охлаждение для кристаллизации. Скорость охлаждения в интервале кристаллизации изменялась от 300 до 500°C/ч.

Исследования показали, что минералогический состав, а также процент выхода синтезируемых образцов, морфология и размеры кристаллов фторслюд зависят от состава реакционных смесей (т. е. от отклонения стехиометрического состава исследуемых смесей), от температурно-временных условий процесса плавления этих смесей, скорости охлаждения полученных расплавов и т. п.

Отклонение составов реакционных смесей от стехиометрии привело к изменению температур плавления и кристаллизации расплавов. При этом в продуктах синтеза снизилось количество фторслюд. Содержание фтора в смесях I и II изменялось при введении того или иного количества фторвводящих агентов (K_2SiF_6 и LiF). Увеличение содержания фтора в составе реакционных смесей привело к снижению температур плавления этих смесей ($t_{пл} < 1130$ и $t_{пл} < 1150^\circ C$, соответственно), кристаллизации фторслюд и увеличению количества примесей в виде мелкокристаллических фторидов ($n_m < 1,39$), минерала из группы гумита – фторнорбергита ($Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$ с $n_m = 1,546$), стекла и др. в общей массе закристаллизованного поликристаллического слитка (т. е. в синтезируемом образце). При недостатке фтора и соответственно при увеличении количества ДГСМ в смесях I и II повышается температура плавления этих смесей ($t_{пл} > 1130$ и $t_{пл} > 1150^\circ C$, соответственно), увеличивается содержание примесей в виде стекла (с $n_m = 1,491-1,504$), форстерита (с $n_m = 1,651$) и др. в синтезируемых образцах. Проведенные исследования показали, что максимальное содержание фторслюд (~95 и ~98%) наблюдалось в образцах, полученных из реакционных смесей I и II, составы которых близки к стехиометрии К-тениолита ($KMg_2Li[Si_4O_{10}]F_2$) и К-безалюминиевой слюды ($KMg_{2,5}[Si_4O_{10}]F_2$) с небольшим избытком фтора (0,1-0,3 моля на 1 моль слюды).

На состав, следовательно, и кристаллизационные свойства полученных расплавов влияет не только химический состав смесей I и II, но и физико-химические особенности их поведения при нагревании. В температурном интервале 60-800°C в исследуемых смесях происходят реакции дегидратации и дегидроксилирования ДГСМ, сопровождающиеся выделением гигроскопической и структурной воды (H_2O^- и H_2O^+ , соответственно), что ведет к полной аморфизации ДГСМ и, следовательно, его активизации. Дальнейшее повышение температуры $\geq 800^\circ C$ приводит к образованию одноцепочечного силиката магния – энстатита ($MgSiO_3$) (рис. 1) [11]. Эти процессы можно представить в следующей последовательности:

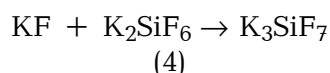
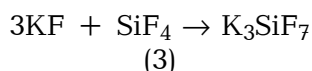
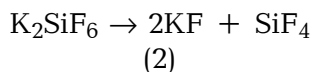


ДГСМ (РАМФ)

(РАМФ)

энстатит

В смесях при $t < 350-600^\circ\text{C}$ параллельно с дегидратацией и дегидроксилированием ДГСМ идет разложение кремнефторида калия, которое можно представить следующими реакциями [12]:



Одновременно развиваются процессы пирогидролита фторидов с образованием фтористого водорода (HF). Последний ускоряет разложение ДГСМ и промежуточных соединений [13-15]. При дальнейшем нагревании эти соединения разлагаются с образованием оксидов и фторидов с повышенной реакционной способностью. Исходные фториды (LiF, K_2SiF_6), промежуточные соединения (РАМФ $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, энстатит, KF, MgF_2 и др.) способны образовать легкоплавкие эвтектики (жидкую фазу – фторсодержащий расплав). Благодаря этим процессам, а также выделяющимся из ДГСМ парам воды (1) и образуемому из K_2SiF_6 газообразному SiF_4 (2) повышается скорость взаимодействия компонентов исходных смесей и твердых продуктов разложения [16,17], т. е. в ходе повышения температуры в исследуемых смесях происходят сложные твердофазовые превращения с участием газовой и жидкой (расплав) фаз. Необходимо отметить, что в зависимости от температуры газовая фаза и локальные участки расплава, образовавшиеся в смесях I и II, отличаются друг от друга по количеству, составу и свойствам [14, 18-22]. В смеси I расплав появляется уже при 490°C , а в смеси II – при $\leq 780^\circ\text{C}$ в результате плавления эвтектических составов смесей KF- LiF и KF- MgF_2 , соответственно [22]. Следует отметить, что в смеси I в интервале $500-800^\circ\text{C}$ преобладает жидкая фаза. Появление больших количеств жидкой фазы при сравнительно невысоких температурах способствует значительной интенсификации процесса синтеза фторслюд. Об этом свидетельствует образование небольшого количества К-фтортениолита и К-безалюминиевой слюды в смесях I и II при ~ 650 и $\sim 700^\circ\text{C}$, соответственно, в результате твердофазовых реакций. При дальнейшем повышении температуры твердофазовые реакции с участием жидкой фазы способствуют ускорению процессов плавления исследуемых смесей. Полное плавление реакционных смесей I и II происходило в течение 15-20 мин при 1130 ± 5 и $1150 \pm 5^\circ\text{C}$, соответственно. При этом в результате гомогенизации получают расплавы со структурами, способствующими облегчению

процессов получения фторслюд [23,24]. Подготовленные таким образом расплавы охлаждались для кристаллизации.

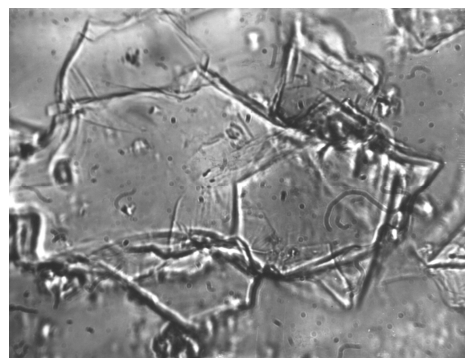
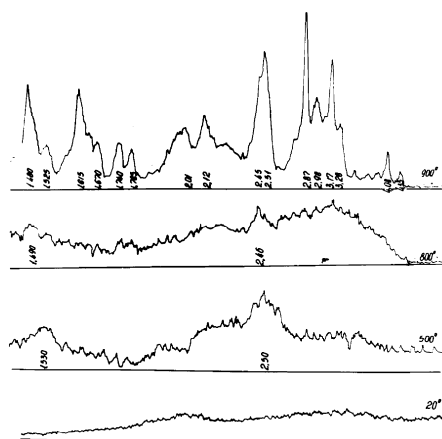


Рис. 1. Термодифрактограммы ДГСМ. 2(– угол Брэгга (град). Температура, °С, время, мин. 1 – 20, 30; 2 – 500, 30; 3 – 800, 15; 4 – 900, 15. При 900°С: линии энстатита, d/n 4,40, 3,17, 2,87, 2,51, 2,45, 2,12, 1,785, 1,670, 1,615, 1,525, 1,480E 10; слабые линии форстерита, d/n 4,08, 2,98, 2,01, 1,74E 10.

Рис. т. Листовато-пластинчатые пакеты К – без=люм, н, евой слюды (ув. 450).

Скорость охлаждения расплавов является решающим фактором, определяющим ход процесса кристаллизации, морфологию и размеры кристаллов [25,26]. Охлаждение полученных расплавов, составы которых близки к оптимальному, вели разными скоростями – от 300 до 500°С/ч. Максимальный выход фторслюд К-тениолита (~95%) и К-безалюминиевой (~98%) ограничивался скоростями кристаллизации 350-370 и 400-420°С/ч для каждого типа слюд, соответственно. Увеличение скорости охлаждения (>370 и >420°С/ч) приводило к уменьшению выхода фторслюд (<95 и <98%, соответственно) при одновременном увеличении количества стекла и других примесей в синтезируемых образцах. При этом образуются более мелкие кристаллы фторслюд. Уменьшение скорости охлаждения (<350 и <400°С/ч) приводило к увеличению количества примесей в виде фторидов, фторнонбергита, форстерита и др. в синтезируемых образцах, а также к росту и индивидуализации этих минералов.

В итоге проведенные исследования позволяют предположить, что сравнительная легкость процесса синтеза фторслюд – К-тениолита и К-безалюминиевой из реакционных смесей I и II на основе ДГСМ по отношению к смесям, состоящим из “х.ч.” компонентов и чистых минералов (талька), обеспечивается аналогичностью структурных мотивов

кремнекислородных тетраэдров, ассоциированных в виде анионов $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_n$ в расплавах, полученных из этих смесей и в структурах слюд. То есть расплавы, полученные из исследуемых смесей, обладают высокой кристаллизационной способностью. Высокую реакционную активность этих смесей можно, в частности, объяснить высокой дисперсностью и однородностью, а также кристаллохимическими особенностями ДГСМ.

Синтезированные поликристаллические слитки состоят из пластинчатых кристаллов произвольной ориентации. Морфологически пластинчатые кристаллы представляют собой листовато-пластинчатые пакеты (рис. 2), образующие радиально-лучистые, сноповидные и др. агрегаты, которые легко расщепляются на тонкие (толщиной 0,05-8,0 мкм и длиной до 1 мм), пластинки и чешуйки.

Пластинки полученных фторслюдов имеют перламутровый блеск и весьма совершенную спайкость. Под микроскопом видны пластинки и чешуйки с прямым погасанием, положительным удлинением.

Таблица 1

**Данные дифрактограмм синтезированных фторслюдов –
К-тениолита и К-безалюминиевой**

KMg ₂ Li[Si ₄ O ₁₀]F ₂		KMg _{2,5} [Si ₄ O ₁₀]F ₂	
d/n, Å	I	d/n, Å	I
10,04	10	9,98	10
4,98	4	5,01	1
4,48	1	—	—
3,33	9	3,38	10
3,11	4	3,16	1
2,89	3	2,89	1
2,59	2	2,52	2
2,392	2	2,41	1
2,243	2	2,28	1
2,144	1	—	—
2,001	5	2,01	4
1,658	1	1,669	1
1,512	1	1,429	1

Состав и параметры элементарной ячейки, кристаллооптические характеристики и свойства синтезированных фторслюдов в реакционных смесях I и II

Параметр	$\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$	$\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$
a, Å	5,232	5,185
b, Å	9,063	9,172
c, Å	10,130	10,18
β	99°78'	99°46'
n_g	1,555±0,003	1,541±0,003
n_p	1,522±0,003	1,517±0,003
$n_g - n_p$	0,033±0,003	0,023±0,003

По результатам кристаллооптического и рентгеновского методов анализа синтезированные фторслюды (табл. 1 и 2) идентичны К-фтортениолиту ($\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) и К-безалюминиевой слюде ($\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) [5,6,8].

Таким образом, установлена возможность и найдены оптимальные условия процесса синтеза мелкокристаллических четырехкремнифтористых слюд: К-тениолита ($\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) и К-безалюминиевой ($\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) из синтетического дигидрата силиката магния ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в пирогенных условиях путем кристаллизации расплава ($t = 1130$ и $1150 \pm 5^\circ\text{C}$, соответственно). Показана сравнительно высокая реакционная активность исходных смесей на основе ДГСМ, в результате которой продолжительность процесса синтеза этих фторслюдов сокращается в ~5-7 и ~4-5 раз и синтез протекает при более низких температурах (ниже на ~70-250 и ~160-250°C, соответственно).

ՖՏՈՐՉՈՐՍՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻԱԿԱՆ ՓԱՅԼԱՐՆԵՐ ՄԻՆԹԵՏԻԿ ՄԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Շարադրված են հրաձին եղանակով հալույթից սինթետիկ սիլիկատային հումքից մագնիումի սիլիկատի երկհիդրատից $\text{MgO}(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ (ՄՄԵՀ), մանրաբյուրեղ K-տենիոլիտ և K-ալյումինագուրկ ֆտորչորսսիլիցիումիական փայլարների առաջացման պայմանների փորձնական ուսումնասիրությունների արդյունքները: Այդ փայլարների բաղադրությանը $\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ և $\text{KMg}_{2,5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$, համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում, $1100-1200^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում ուսումնասիրվել են $\text{MgO}(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SiF}_6 - \text{LiF})$ և $\text{MgO}(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SiF}_6)$ ռեակցիոն խառնուրդները: ՄՄԵՀ-ը, նշված խառնուրդներից փորձից հետո ստացված նմուշները, ինչպես նաև ստացված ֆտորփայլարները ուսումնասիրվել են բյուրեղօպտիկական, ռենտգենյան և քիմիական անալիզի մեթոդներով: Հաստատվել են K-տենիոլիտի և K-ալյումինագուրկ ֆտորփայլարների ստացման պրոցեսի օպտիմալ պայմանները: Ցույց է տրված ՄՄԵՀ պարունակող ելանյութերի խառնուրդների համեմատաբար բարձր ռեակցիոն ակտիվությունը, որի հետևանքով ստացման պրոցեսը ընթանում է ավելի ցածր ջերմաստիճաններում ($\sim 70-250^\circ$ և $\sim 160-250^\circ\text{C}$ -ով), իսկ նրա տևողությունը կրճատվում է ~5-7 և ~4-5 անգամ համապատասխանաբար:

THE TETRASILICIC FLUOROMICAS FROM SYNTHETIC SILICATE RAW MATERIAL

L. A. KHACHATRYAN

The results of present study directed to the optimization of physicochemical parameters of tetrasilicic micas K-taeniolite and K-aluminiumless the synthesis from synthetic dihydrate of magnesium silicate (DHMS) $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been stated. Tehard this end reactionary mixtures with the compositions $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SiF}_6$ -LiF and $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{SiF}_6$ wich are near to the compounds of fluoromicas K-taeniolite ($\text{KMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) and K-aluminiumless one ($\text{KMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) have been investigated in $t = 1100\text{-}1200^\circ\text{C}$. DHMS, phase compound of its treatment (i. e. polycrystalline samples) and obtained fluoromicas have been studied by the methods of cristallographic, X-ray diffraction and chemical analyses. The optimal conditions of these tetrasilicic fluoromicas synthesis have been established. It has been shown the high reactionary activity of the initial mixtures on the basis of DHMS, that results in ~4-7 times shortening of K-taeniolite and K-aluminiumless synthesis duration and in falling of the synthesis temperatures in the both reactionary mixtures by ~70-250 and ~160-250°C respectively.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лейзерзон М.С. Синтетическая слюда. М.-Л., Госэнергоиздат, 1962.
- [2] Bandosz T. J., Beguin F., Ben Maimoun I., Jagietto J., Putyera K., Rouzaud J.N., Schwazz J.A. // Carbon'94, Granada, 3-8 July, 1994. Extend Abstr. and Programme. Granada, 1994, p. 550.
- [3] King Todd T., Cooper Reid F. // J.Amer. Ceram. Soc., 1994, 77, №7, p. 1699.
- [4] Пат. 4117077 ФРГ. 1992. МКИ С 04В 34/54. Способ изготовления формованных изделий.
- [5] Tozaya H., Iwai S., Marumo F. and Hirao M. // Zeitschrift fur kystallographic. Bd. 146, 1977, s. 73.
- [6] Tozaya H., Iwai S., Marumo F., Daimon M. and Kondo R. // Zeitschrift fur kystallographic. Bd. 144, 1976, №1-2, s. 42.
- [7] Шмелев Г.И., Бобр-Сергеев А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, №6, с. 18.
- [8] Луговская Е. С., Островская А.Б., Кондратенко А. Д., Куковский Е.Г. // Минералогический сборник Львовского университета. 1969, №23, вып. 2, с. 134.
- [9] Саямян Э.А., Егназарян Дж.И., Карапетян Т.И., Багдасарян С.Г., Мирзоян Г.Г. // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №11, с. 921.
- [10] Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957, 868 с.
- [11] Хачатрян Л.А., Караханян С.С. // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с. 18.
- [12] Kolditz Z., Wilde W., Bentrup U. // Z. Chem., 1983, v. 23, №7, p. 246.
- [13] Когарко Л.Н., Кругман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М., Наука, 1981, 126 с.
- [14] Тесленко В.В., Раков Э.Г., Демидов В.П., Харитонов В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1982, т. 25, №6, с. 713.
- [15] Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганические соединения. М., Госхимиздат, 1956, 361 с.
- [16] Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М., Изд. лит. по строительству. 1971, 498 с.

- [17] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазовые реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [18] *Тесленко В.В., Раков Э.Г.* // Труды МХТИ. Химия и технология редких и рассеянных элементов, 1982, вып. 125, с. 91.
- [19] *Salman S.M., Omar A.A., Salama S.N.* // Mater. Chem. and Phys., 1984, v. 11, №2, p. 145.
- [20] *Никитин Б.Н., Литвинова Т.И., Райченко Т.Ф., Воронов В.А.* // ЖПХ, 1973, т. 46, вып. 3, с. 646.
- [21] *Минакова Л.Ю., Минакова Т.С., Фялко М.Б.* Термодинамический анализ взаимодействий в системах с участием фторида магния. Томск. гос. ун-т., Томск, 1998, 11 с. Деп. в ВИНТИ 11.03.98., №718-1398.
- [22] Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы, т. 1. / Под общ. ред. Н.К. Воскресенской. М.-Л., Изд. АН СССР, ЛО, 1961, 845 с.
- [23] *Dringwell D.B., Knoche R., Webb S.Z.* // Amer. Miner. 1993, v. 79, №1-4, p. 325.
- [24] *Костов И.* Региональная и генетическая минералогия. 1978, вып. 2, с. 3
- [25] *Козлова О.Г.* Рост и морфология кристаллов. М., Изд. МУ, 1980, 256с.
- [26] *Kirkpatrick R. James.* // Amer. Miner., 1983, v. 68, №1-2, p. 66.