

PACS numbers: 61.05.Qr, 75.75.Cd, 76.80.+y, 81.07.Bc, 81.16.-c, 87.64.kx, 87.80.Dj

Зміна фазового складу синтетичних магнетовпорядкованих наночастинок оксидів і гідроксидів заліза з різними покриттями за даними Мессбауерової спектроскопії

В. П. Іваницький, О. Б. Брик, Н. О. Дудченко, Е. В. Польшин*,
Я. В. Редько**

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України,
просп. Акад. Палладіна, 34,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

***Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2,
01601, МСП, Київ-11, Україна*

За допомогою методи Мессбауерової спектроскопії на ядрах ^{57}Fe вивчено фазовий склад синтетичних магнетовпорядкованих наночастинок з біоадаптованими покриттями та процес їх «старіння» після зберігання зразків в умовах навколишнього середовища впродовж 2,5 років. Серед фаз, які співіснують у наночастинках, виявлено магнетит, маггеміт і гетит. Встановлено, що «старіння» наночастинок проявляється в окисненні магнетиту, який є домінантною фазою, і в утворенні самостійної фази — маггеміту.

С помощью метода мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe изучен фазовый состав синтетических магнитоупорядоченных наночастиц с биоадаптированными покрытиями и процесс их «старения» после хранения образцов в условиях окружающей среды на протяжении 2,5 лет. Среди фаз, сосуществующих в наночастицах, установлены: магнетит, маггемит и гетит. Установлено, что «старение» наночастиц проявляется в окислении магнетита, который является доминирующей фазой, и в образовании самостоятельной фазы — маггемита.

Phase composition of synthesized magnetically ordered nanoparticles with biocompatible coverings and the process of their ‘ageing’ after storage under environmental conditions during 2.5 years are studied by means of the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. As found, the phases coexisting in nanoparticles are magnetite, maghemite and goethite. Each sample has individual phase com-

position. As determined, the ‘ageing’ of nanoparticles appears in oxidation of magnetite that is a dominant phase and in formation of separate phase—maghemite. Goethite formation is not observed, during the process of samples’ ‘ageing’, but its quantity increase insignificantly in ‘aged’ samples as compared to initial samples. The cause of magnetite oxidation could be excess oxygen ions, hydroxyl groups and chemically bounded water, which could be the result of nanoparticles’ synthesis by precipitation method. The covering of developed high-imperfect surface of nanoparticles by biocompatible materials does not eliminate the possibility of diffusion of oxidants from environment. Obtained results could be used for improvement of synthesis technologies of environmentally stable magnetically ordered nanoparticles with predetermined properties.

Ключові слова: наномагнетит, Мессбауєрова спектроскопія, фазовий склад.

(Отримано 29 травня 2012 р.)

1. ВСТУП

Магнетовпорядковані наночастинки оксидів заліза з відповідною поверхнею можуть бути використані для багатьох медико-біологічних застосувань. Для цих потреб використовуються наночастинки менше 100 нм, з достатньо вузьким профілем розподілу за розмірами та достатньо високими рівнями намагнетованости. Останній параметр залежить не тільки від розміру наночастинок, але і від їх фазового складу, в першу чергу, від наявності феримагнетних фаз. Біомедичні застосування потребують відповідного покриття поверхні магнетних наночастинок, яке не тільки забезпечує стійкість фізико-хімічних параметрів наночастинок (зокрема фазового складу) при їх зберіганні в умовах навколишнього середовища, але й повинно бути нетоксичним, біосумісним і селективним до цільової біоорганічної сполуки. Синтетичні магнетні наночастинки для біомедичного призначення, як і біомагнетити, є багатофазовими сполуками різних оксидів і гідроксидів заліза [1, 2, 3]. Технологіям їх синтезу та вивченню їх фазового складу присвячено низку робіт [2, 3, 4, 5]. Питання про стійкість фізико-хімічних параметрів наночастинок біомедичного призначення та ефективність впливу на неї використаних у процесі їх синтезу покриттів залишається відкритим.

Мета роботи — синтез магнетовпорядкованих наночастинок (аналогів біомагнетитів) з різними біоадаптованими покриттями, дослідження за допомогою Мессбауєрової спектроскопії їх фазового складу та кристалохімічного стану структурного заліза в фазах, що співіснують, а також стійкості цих параметрів залежно від часу зберігання та виду покриття.

2. ЗРАЗКИ, МЕТОДИ ЇХ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразок 1 синтезували методом гідротермічного осадження в атмосфері азоту. Для цього змішували 1400 мл деаерованої бідистильованої води та по 200 мл розчинів 2,5 М КОН, 1 М KNO_3 і 1 М $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Температуру реакційної суміші швидко піднімали до 90°C та інкубували її при цій температурі протягом 4 годин. Після цього одержані нанокристали магнетиту тричі ретельно промивали розчином 1 М КОН при слабкому ультразвуковому обробленні. При впливі того ж оброблення до суспензії одержаних магнетних наночастинок в 100 мл 1 М КОН додавали 100 мл 10% розчину декстрату в 1 М КОН. Одержану суміш обробляли малопотужним ультразвуком упродовж 2 годин. Після цього до суміші додавали 100 мг NaBH_4 , піднімали температуру реакційної суміші до 50°C і інкубували її протягом 2 годин при цій температурі і ультразвуковому обробленні. Після цього до суміші крапельно додавали 2,5 мл епіхлоргідрину. Витримували цю суміш при тих же параметрах температури і потужності ультразвукового впливу впродовж 10 годин. Одержаний зразок ретельно промивали розчином 0,25 М КОН, водою та ацетоном.

Зразок 2 синтезували методом гідротермічного осадження в атмосфері азоту. Для цього змішували 1400 мл бідистильованої води та по 200 мл розчинів 2,5 М КОН, 1 М KNO_3 і 1 М $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Суміш інкубували при температурі 90°C упродовж 4 годин. До одержаної суспензії магнетиту в 1 М КОН додавали 100 мл 10% розчину гідроксиетилкрохмалю в 1 М КОН і інкубували суміш упродовж 2 годин. Додали 100 мг NaBH_4 і інкубували суміш ще 2 год. при температурі 50°C . До одержаної суміші додали 2,5 мл епіхлоргідрину і інкубували впродовж 10 годин при тій же температурі. Одержаний продукт старанно промивали 0,25 М КОН, водою та ацетоном.

Зразок 3 одержали при інкубації 5 г зразку 2 з 50 мл 1% тетрабутилтитанату в сухому дихлорметані впродовж 10 хвилин за кімнатної температури та слабкого ультразвукового оброблення. До одержаного розчину додавали суміш 0,5 г поліетіленгліколю ізоціанату в 20 мл сухого дихлорметану та 2 мл 1,6-діізоціанатогексану крапельно, і інкубували одержану суміш при ультразвуковому обробленні впродовж 6 годин. Одержаний матеріал промивали сухим дихлорметаном (4 рази по 20 мл) та висушували в ліофільній сушильні.

Зразок 4 синтезували методою гідротермічного осадження в атмосфері азоту. Для цього, змішували 1400 мл деаерованої бідистильованої води та по 200 мл розчинів 1,5 М КОН, 2 М KNO_3 і 1 М $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Температуру реакційної суміші швидко піднімали до 90°C та інкубували суміш за цієї температури впродовж 2,5 годин. Одержані наночастинок магнетиту промивали тричі розчином 0,05 М КОН. До суспензії магнетиту в 0,05 М КОН додавали 100 мл

2% 3-амінопропілтриетоксисилану в 0,05 М КОН та інкубували одержану суміш за температури 90°C протягом 2,5 годин за слабого ультразвукового оброблення, а потім залишали в термостаті впродовж ночі. Одержаний продукт ретельно промивали водою за слабого ультразвукового оброблення. Після цього, одержані наночастинки покривали окисненим гідроксиетилкрохмалем. Для цього, 15 мл 0,4 М розчину NaIO_4 у воді додавали до 100 мл 10% водного розчину гідроксиетилкрохмалю. Суміш перемішували протягом 2 годин за кімнатної температури. Одержаний розчин модифікованого крохмалю додавали до 100 мл стабілізованого 3-амінопропілтриетоксисиланом наномагнетиту та інкубували за слабого ультразвукового оброблення впродовж 2 годин. Продукт ретельно промивали водою і ацетоном.

Зразок 5 синтезували методом гідротермічного осадження в атмосфері азоту. Для цього, змішували 1400 мл деаерованої бідистильованої води та по 200 мл розчинів 1,5 М КОН, 2 М KNO_3 і 1 М $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Температуру реакційної суміші швидко піднімали до 90°C та інкубували суміш за цієї температури впродовж 2,5 годин. Одержані наночастинки магнетиту промивали тричі розчином 0,05 М КОН. До суспензії магнетиту в 0,05 М КОН додавали 100 мл 2% 3-амінопропілтриетоксисилану в 0,05 М КОН та інкубували одержану суміш за температури 90°C впродовж 2,5 годин за слабого ультразвукового оброблення, а потім залишали в термостаті впродовж ночі. Одержаний продукт ретельно промивали водою за слабого ультразвукового оброблення.

Як методу дослідження використали Мессбауерів ефект (ядерний гама-резонанс) на ядрах ^{57}Fe , який дозволяє: а) ідентифікувати фазовий склад синтезованих зразків; 2) диференціювати внесок кожної із залізовмісних фаз у загальному вмісті заліза в сполуці; 3) визначити валентний стан, координацію і магнетні властивості катіонів заліза в кожній із співіснуючих фаз. Мессбауерові спектри (МС) одержані на установці постійних прискорень з використанням джерела ^{57}Co в матриці хрому. Спектри знімали при кімнатній температурі експозиції зразків. Оброблення спектрів виконано з використанням методи найменших квадратів за програмою Univem2. Інтенсивності ліній поглинання в кожному секстеті магнетного розщеплення попарно 1–6, 2–5 і 3–4, а півширини всіх шести ліній порівнювались. Ізомерні зсуви наведені відносно $\alpha\text{-Fe}$.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

МС синтезованих зразків та зразків, які зазнали впливу часу зберігання в умовах навколишнього середовища впродовж 2,5 років, показано на рис. 1, а їх параметри наведено в таблиці. Інтерпретацію секстетів, розрізнених у процесі апроксимації сумарних спектрів,

виконали на основі порівняння одержаних для них параметрів з відомими параметрами для магнетиту [2, 3, 6, 7, 8], маггеміту [8, 9, 10] та гетиту [2, 3, 9, 11, 12, 13].

Спектр зразку 1 апроксимовано сумою двох секстетів (рис. 1, *а*; табл.). Перший з них із більшим значенням $H_{\text{вн}}$ для магнетиту стехіометричного складу пов'язується з резонансним поглинанням гама-квантів на ядрах іонів Fe^{3+} в тетраедричній (*A*) позиції його структури, а другий з меншим $H_{\text{вн}}$ — з поглинанням іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} , охоплених швидким електронним обміном в октаедричній (*B*) позиції (сумарний заряд $\text{Fe}^{2,5+}$). Виходячи з кількості тетраедричних (8) і октаедричних (16) позицій в елементарній структурній комірці магнетиту і рівності вірогідності процесів поглинання без віддачі для обох позицій, співвідношення S_A/S_B для магнетиту стехіомет-

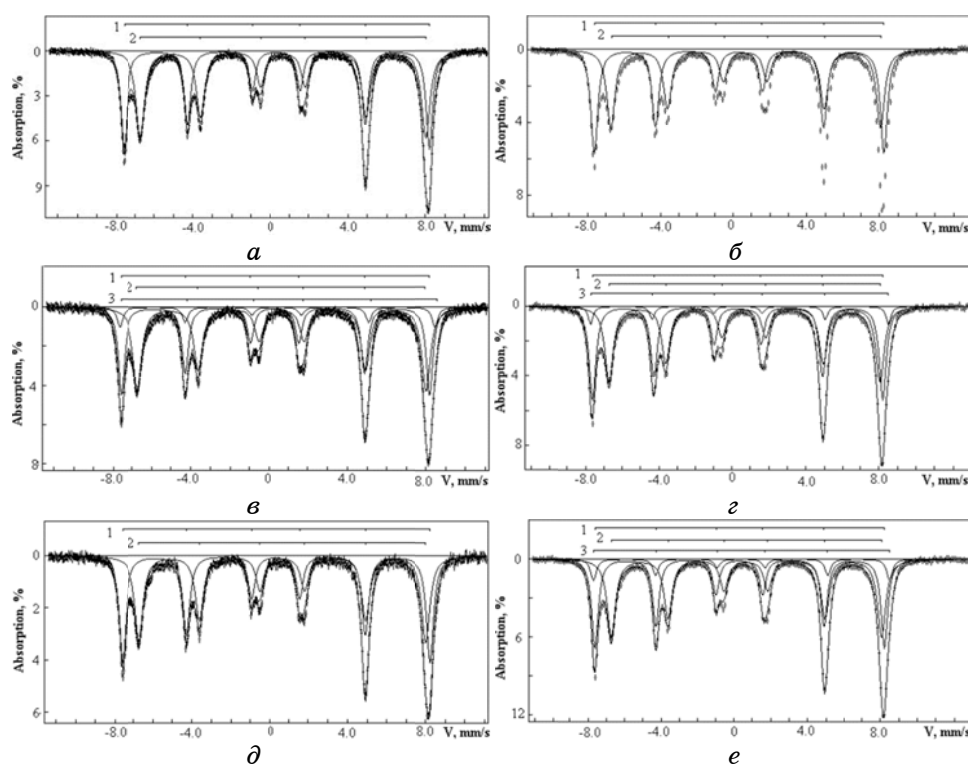
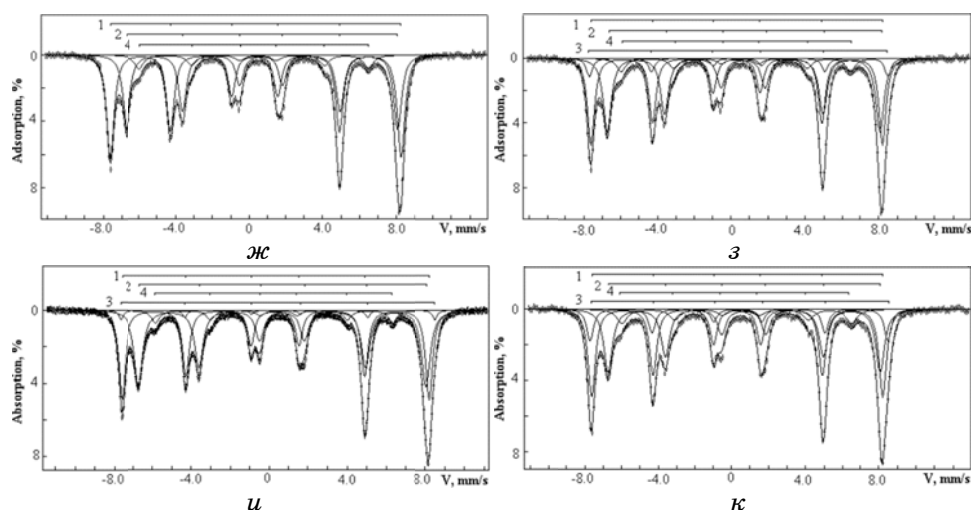


Рис. 1. Мессбауєрові спектри вихідних зразків 1–5 (*а, в, д, ж, и*) та витриманих у часі впродовж 2,5 років (*б, г, е, з, к*) відповідно. Штрихами над спектрами показано положення ліній поглинання секстетів: 1 — іонів Fe^{3+} в тетраедричних (*A*) і іонів Fe^{3+} , вилучених з електронного обміну, в октаедричних (*B*) позиціях магнетиту; 2 — іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , охоплених електронним обміном, в октаедричних (*B*) позиціях магнетиту; 3 — маггеміту; 4 — гетиту.



Продовження Рис. 1.

ричного складу відповідатиме значенню 0,5. Його збільшення може бути обумовлено наступними чинниками: 1) ізоморфними заміщеннями типу $Fe^{2+} \rightarrow Me$ (метал) в октаедричній підґратниці; 2) внеском нероздільних домішкових фаз з параметрами близькими до $Fe^{3+}(A)$; 3) окисненням Fe^{2+} в октаедричній позиції. Ізоморфізм властивий для багатоелементного середовища кристалотворення і реалізується в МС природних магнетитів. У МС синтетичних магнетитів, утворених з використанням у реакціях кристалотворення рафінованих структуроутворених сполук заліза, головним чинником збільшення співвідношення S_A/S_B є окиснення заліза і утворення на його основі твердих розчинів магнетит — домішкова фаза (маггеміт, гематит). При великих рівнях окиснення магнетиту можливе утворення мінеральних домішок як самостійних фаз.

Магнетит, як головна фаза з різним ступенем стехіометрії складу, присутній в кожному з вихідних зразків, а як єдина — в зразках 1 і 3. Серед співіснуючих з магнетитом фаз діагностовано маггеміт (зразок 2), гетит (зразок 4) і маггеміт, гетит (зразок 5). Зазначимо, секстети магнетного розщеплення гетитів описані незвично великими значеннями півширини ліній поглинання. Це може бути пояснено обводненням їх структури, що відповідно до [14] передбачає можливість апроксимації їх внеску декількома секстетамі поглинання.

Співвідношення S_A/S_B , визначені для магнетитів вихідних зразків, вище значень властивих для стехіометричних магнетитів, і змінюються від мінімального значення 0,713 (зразок 2) до максимального — 0,992 (зразок 3), вказуючи на наявність у кожному з них високих рівнів окиснення октаедричного заліза.

ТАБЛИЦЯ. Зміна параметрів Мессбаєрових спектрів синтезованих магнетитів в процесі їх старіння.

Зразок	Фаза	Позиція (йон)	$H_{\text{вн}}, \text{кЕ}$	$\Gamma_3, \text{мм/с}$	$\text{КР}, \text{мм/с}$	$\Gamma, \text{мм/с}$	$S, \%$	S_A/S_B
1	Магнетит	A (Fe^{3+})	491	0,29	0,01	0,40	45,2	0,825
		B ($\text{Fe}^{2,5+}$)	457	0,65	0,00	0,52	54,8	
1*	Магнетит	A (Fe^{3+})	491	0,30	0,01	0,45	51,9	1,079
		B ($\text{Fe}^{2,5+}$)	457	0,65	-0,01	0,54	48,1	
2	Магнетит	A (Fe^{3+})	489	0,29	0,00	0,55	38,2	0,713
		B ($\text{Fe}^{2,5+}$)	457	0,63	-0,01	0,55	53,6	
2*	Магеміт	(Fe^{3+})	502	0,35	-0,01	0,32	8,2	0,780
		A (Fe^{3+})	490	0,29	0,02	0,41	39,4	
3	Магеміт	B ($\text{Fe}^{2,5+}$)	458	0,64	-0,02	0,57	50,5	0,992
		(Fe^{3+})	504	0,33	-0,04	0,33	10,1	
3*	Магнетит	A (Fe^{3+})	491	0,30	0,00	0,43	49,8	0,983
		B ($\text{Fe}^{2,5+}$)	457	0,64	0,00	0,51	50,2	
4	Магеміт	A (Fe^{3+})	490	0,30	0,01	0,44	46,9	0,839
		B ($\text{Fe}^{2,5+}$)	458	0,65	-0,01	0,52	47,7	
4*	Гетит	(Fe^{3+})	503	0,37	-0,04	0,29	5,4	0,718
		A (Fe^{3+})	491	0,30	0,00	0,42	41,3	
5	Магнетит	B ($\text{Fe}^{2,5+}$)	457	0,64	0,01	0,51	49,2	0,811
		(Fe^{3+})	382	0,26	0,17	0,94	9,5	
5*	Гетит	A (Fe^{3+})	489	0,30	0,02	0,41	31,9	0,979
		B ($\text{Fe}^{2,5+}$)	458	0,65	-0,01	0,55	44,4	
6	Магеміт	(Fe^{3+})	503	0,33	-0,05	0,38	13,4	0,811
		(Fe^{3+})	387	0,33	0,17	0,76	10,3	
7	Магнетит	A (Fe^{3+})	490	0,29	0,01	0,40	39,9	0,811
		B ($\text{Fe}^{2,5+}$)	458	0,65	-0,01	0,54	49,2	
8	Магеміт	(Fe^{3+})	377	0,34	-0,03	0,27	3,9	0,811
		(Fe^{3+})	490	0,29	0,25	0,55	7,0	
9	Магнетит	A (Fe^{3+})	490	0,29	0,01	0,43	36,9	0,979
		B ($\text{Fe}^{2,5+}$)	458	0,65	0,00	0,59	37,7	
10	Магеміт	(Fe^{3+})	504	0,34	-0,02	0,40	12,9	0,979
		(Fe^{3+})	389	0,38	0,18	1,01	12,5	

Примітка: $H_{\text{вн}}$ — внутрішнє магнетне поле на ядрі заліза; Γ_3 — ізомерний зсув відносно α -заліза; КР — квадратичне розщеплення; Γ — напівширина ліній поглинання; S — відносна площа компонентів. Похибка вимірів: $H_{\text{вн}} \pm 5 \text{ кЕ}$; $\Gamma_3, \text{КР}, \Gamma \pm 0,03 \text{ мм/с}$; $S \pm 10\%$. * — зразки після зберігання впродовж 2,5 років.

Аналіз МС зразків, що зазнали впливу навколишнього середовища при їх зберіганні впродовж 2,5 років, вказує на активацію в кожному з них процесів окиснення заліза. Вміст Fe^{2+} в структурі магнетитів, які входять у номенклатуру фаз кожного з цих зразків, порівняно з вихідними зразками, зменшується. Динаміка зменшення Fe^{2+} в % для кожної пари вивчених зразків наступна: 27,4 → 24,05 (зразок 1), 26,8 → 25,25 (2), 25,1 → 23,85 (3), 24,6 → 22,2 (4), 24,6 → 18,85 (5). Визначення вмісту Fe^{2+} виконано, виходячи із твердження, що електронним обміном за схемою Вервея [15] в октаедричних позиціях структури магнетиту охоплені рівні кількості йонів Fe^{2+} і Fe^{3+} . Таким чином, рівень окиснення заліза в кожному із зразків 1–5, що зазнали впливу «старіння», збільшився на 3,35, 1,55, 1,25, 2,4 і 5,75% відповідно. При цьому, окиснення магнетитів у зразках відбувалось трьома шляхами: 1) тільки з подальшим збільшенням співвідношення S_A/S_B (зразок 1); 2) не тільки зі зростанням S_A/S_B , але й зі збільшенням внеску уже наявного у вихідному зразку маггеміту (зразки 2, 5); 3) з утворенням маггеміту як нової фази і зменшенням S_A/S_B (зразки 3, 4). Утворення гетиту, як нової фази в процесі «старіння» зразків, не спостерігалось. Але його наявність при переході від вихідних зразків, де він був зафіксований, до «зістарених» незначно збільшувалася. Гістограма (рис. 2) показує зміну фазового складу зразків у процесі «старіння».

Джерелами окиснення магнетитів можуть слугувати надлишкові іони кисню, ОН-груп та хімічно зв'язаної води, які є результатом синтезу наночастинок методом осадження і призводять до порушення стехіометрії йонної конфігурації частинок мінералу. Нанесення на розвинуту високодефектну поверхню наночастинок біодаптованих покриттів не виключає можливості дифузії окиснюва-

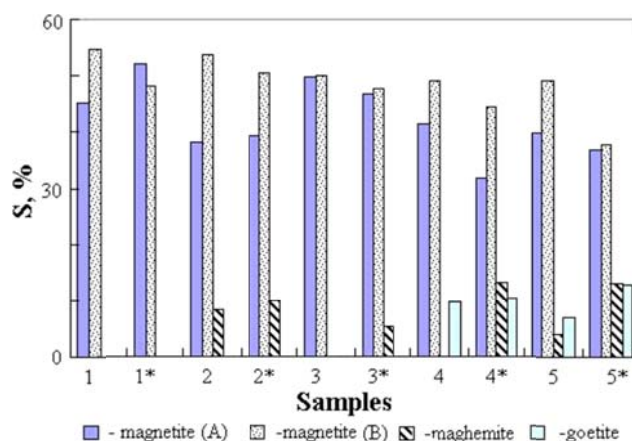


Рис. 2. Гістограми вмісту фаз у вихідних та витриманих у часі впродовж 2,5 років (*) зразках.

чів з навколишньої атмосфери. Окиснення Fe^{2+} в октаедричних позиціях відбувається з утворенням вакансій (\square) за схемою:

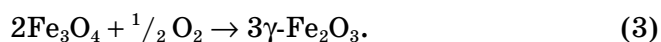


Цей чинник призводить до виключення з електронного обміну третини октаедричних іонів Fe^{3+} і збільшення за рахунок їх внеску А-компоненти в сумарний МС магнетиту.

Трансформація структури магнетиту в маггеміт через окиснення заліза супроводжується утворенням в октаедричній підґратці до третини від числа Fe^{2+} вакансій, в зв'язку з чим формулу маггеміту можна записати наступним чином:



Тобто в структурі маггеміту кількість катіонів Fe^{3+} в октаедричних позиціях в $1\frac{2}{3}$ рази більша Fe^{3+} в тетраедрах. Утворення маггеміту шляхом окиснення магнетиту можна описати рівнянням:



Реакційна активність магнетитів у кожному із зразків, вірогідно, визначається розмірами наночастинок — розвитком поверхні, дефектністю структури, рухливістю елементів ґратниці при перебуванні її блоків, порушенням стехіометрії іонних конфігурацій (надлишковий вміст кисню, ОН-груп та хімічно зв'язаної води), поверхневим покриттям, в кінцевому результаті, умовами синтезу зразків. Зростання окиснення Fe^{2+} спостерігалось у низці зразків $3 < 2 < 4 < 1 < 5$ і становило для кожного з них 1,25, 1,55, 2,4, 3,35 і 5,75%. Ці цифри, ймовірно, характеризують ефективність умов синтезу зразків, зокрема, їх біоадаптованих покриттів.

4. ВИСНОВКИ

За допомогою методів гідротермічного осадження синтезовано 5 зразків біоадаптованих магнетовпорядкованих наночастинок оксидів та гідроксидів заліза. З використанням методу Мессбауерової спектроскопії ідентифіковано фазовий склад зразків та диференційовано внески кожної з фаз у сумарний склад речовини наночастинок. Серед залізовмісних складових фаз наночастинок установлені магнетит (домінуюча фаза), маггеміт і гетит (домішкові фази). Наявність у зразках кожної з фаз індивідуальна. Простежено ефекти «старіння» речовини. «Старіння» наночастинок відбувається шляхом окиснення магнетиту і утворення самостійної фази — маггеміту. Трансформація структури магнетиту в маггеміт через окиснення заліза супро-

воджується утворенням в октаедричній підґратниці до третини від числа Fe^{2+} вакансій. Джерелами окиснювачів магнетитів можуть слугувати надлишкові іони кисню, ОН-груп та хімічно зв'язаної води, які є результатом синтезу наночастинок методом осадження. Нанесення на розвинуту високодефектну поверхню наночастинок біодаптованих покриттів не виключає можливості дифузії окиснювачів з навколишньої атмосфери. Активність магнетитів у реакціях окиснення, вірогідно, визначається розмірами наночастинок, дефектністю структури, рухливістю елементів ґратниці при перебудові її блоків, порушенням стехіометрії іонних конфігурацій (надлишковий вміст кисню, ОН-груп та хімічно зв'язаної води), поверхневим покриттям, в кінцевому результаті, умовами синтезу зразків. Результати можуть бути використані для вдосконалення технологій синтезу стійких в умовах навколишнього середовища магнетовпорядкованих наночастинок з прогнозованими властивостями.

Роботу виконано в межах наукового проекту 7/12-Н цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Биогенный магнетит и магниторецепция. Новое о биомагнетизме* (Ред. Дж. Киршвинк, Д. Джонс, Б. Мак-Фадден) (Москва: Мир: 1989).
2. В. П. Іваницький, О. Б. Брик, Н. О. Дудченко та ін., *Мінерал. журн.*, **33**, № 3: 5 (2011).
3. A. P. Shpak, A. B. Brik, N. O. Dudchenko et al., *Mineral. Journ.*, **32**, No. 1: 5 (2010).
4. S. Laurent, D. Forge, M. Port et al., *Chem. Rev.*, **108**, No. 6: 2064 (2008).
5. P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer et al., *Handbook of Magnetic Materials* (Amsterdam: Elsevier: 2006), p. 403.
6. В. П. Іваницький, А. Д. Харьков, И. В. Матяш и др., *Мінерал. журн.*, **13**, № 2: 45 (1991).
7. H. Annersten and S. S. Hafner, *Z. Kristallogr.*, **137**, Nos. 5–6: 321 (1973).
8. R. Vauminger, S. G. Cohen, A. Marinov et al., *Phys. Rev.*, **123**, No. 5: 1447 (1961).
9. А. В. Коченов, Н. В. Добровольская, Г. М. Зайцева и др., *Литология и полезные ископаемые*, № 5: 104 (1977).
10. W. H. Kelly, M. Hass, W. N. Schreiner et al., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **6**, No. 2: 135 (1961).
11. Г. Н. Гончаров, Ю. М. Останевич, С. Б. Томилов, *Минералогия и геохимия*, **2**: 71 (1967).
12. T. Nakamura and S. Shimizu, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto. Univer.*, **42**, No. 5: 310 (1964).
13. Van der Woude and A. J. Dakker, *phys. stat. sol.*, **13**, No. 1: 181 (1966).
14. Т. С. Гендлер, Р. Н. Кузьмин, Т. К. Уразабаева, *Кристаллография*, **21**, № 4: 774 (1970).
15. E. J. W. Verwey, F. W. Hasyman, and F. C. Rommesigh, *J. Chem. Phys.*, **15**, No. 4: 181 (1947).