

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИОДИДОСУЛЬФИДЫ – НОВЫЙ ТИП ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МИНЕРАЛОВ

© 2003 г. В. И. Силаев*, Г. Г. Зайнуллин**, В. Н. Филиппов*, Л. А. Янулова*

*Институт геологии КНЦ УрО РАН;
e-mail: sokerin@geo.komisc.ru

**Институт химии КНЦ УрО РАН;
167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Поступила в редакцию 26.04.2001 г.

В 1998 г. на Полярном Урале в зернах кобальтистого манганродонита нами были обнаружены микровыделения иодидосульфидов меди, характеризующихся широким варьированием содержания иода в пределах 0–52 мас. %, обратной зависимостью содержания иода от содержания серы и закономерным изменением атомной пропорции $\text{Cu}/(\text{S} + \text{I})$ в пределах от 1 до 2 [1].

Вмещающий упомянутые минералы субстрат представляет собой нижнюю зону марганценовой коры выветривания, сложенную квалузитами весьма своеобразного кобальт-марганцевого состава [2, 3]. Мы предполагаем, что эти породы являются результатом гипергенно-инфильтрационной перегруппировки вещества рифейских вулканитов, в ходе которой происходило, с одной стороны, разделение геохимически близких между собой элементов (Ca, Mn, Fe, Co, Ni и др.), а с другой – обособленное концентрирование этих элементов с образованием весьма необычных макро- и микроминеральных парагенезисов [4, 5].

Проведенные исследования привели нас к выводу о том, что обнаруженные в палеолатеритах сернисто-иодистые микроминералы представляют собой прерывистый ряд бертоллидов типа $\text{Me}_{2-x}(\text{S} > \text{I}) - \text{Me}_{1+y}(\text{S} < \text{I})$, где Me – (Cu + Mn + Co + Fe + Ag + Hg), а x, y – отклонения от стехиометричности, обусловленные частичным окислением меди. Выдвинутая модель дала основание для заключения о подобии исследуемых иодидосульфидов минералам ряда халькозин–ковеллин (рис. 1). В последних, как известно [6, 7], вариации состава и дефектность структуры также в основном определяются степенью окисления меди.

Локальность распространения и микронная размерность выявленных на Полярном Урале иодидосульфидных фаз накладывают естественные ограничения на возможности изучения их конституции и свойств. В целях выхода за пределы этих ограничений нами была осуществлена попытка получения соответствующих синтетических аналогов.

УСЛОВИЯ И ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для большего подобия природным условиям минералообразования (зона вторичного обогащения марганценовой коры выветривания) синтез смешанных соединений в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuI}$ был осуществлен методом соосаждения из водных растворов. В качестве исходных реагентов мы использовали сульфат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (марки “ч. д. а.”), перекристаллизованный сульфид $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (“ч.”), иодид NaI (“ч. д. а.”) и тиосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”). Методика получения соединений состава $\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{I}_x)$, где $x = 0-1$, заклю-

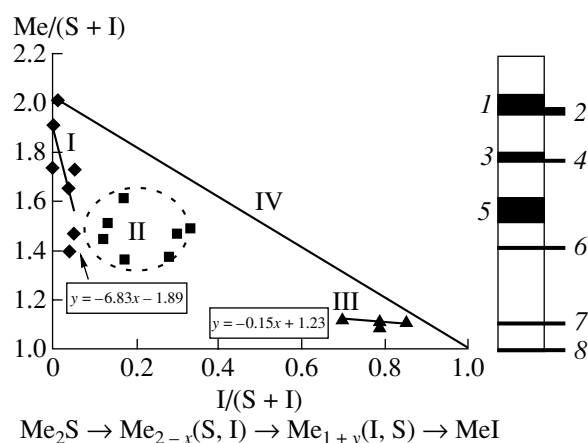


Рис. 1. Основные закономерности химизма серии природных иодисто-сернистых минералов: I – иодосодержащие сульфиды, средний состав $(\text{Cu}_{1.59}\text{Mn}_{0.11})_{1.7}(\text{S}_{0.97}\text{I}_{0.03})$; II – иодидосульфиды $(\text{Cu}_{1.35}\text{Mn}_{0.11}\text{Hg}_{0.01})_{1.47}(\text{S}_{0.79}\text{I}_{0.21})$; III – сульфидоидиды $(\text{Cu}_{1.04}\text{Mn}_{0.05})(\text{S}_{0.22}\text{I}_{0.78})$; IV – теоретическая траектория изменения состава иодисто-сернистых соединений. На колонке справа показаны интервалы колебания составов основных фаз в системе халькозин–ковеллин: 1 – халькозин низший, $\text{Cu}_{1.93-2.01}\text{S}$; 2 – джарлеит, $\text{Cu}_{1.93-1.96}\text{S}$; 3 – дигенит низший, $\text{Cu}_{1.75-1.78}\text{S}$; 4 – анилит, $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$; 5 – джирит, $\text{Cu}_{1.5-1.6}\text{S}$; 6 – спинокопит, $\text{Cu}_{1.4}\text{S}$; 7 – ярроуит $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$; 8 – ковеллин, CuS [7].

Таблица 1. Общая характеристика синтезированных сернисто-иодистых соединений

№ п.п.	Расчетное соотношение $x\text{CuS} \cdot y\text{CuI}$ в конечных продуктах	Свойства полученного вещества	
		Окраска	Плотность, г/см ³
1	CuS*	Темно-бурая до черной	4.14
2	0.9CuS · 0.1CuI	Бурая	3.89
3	0.8CuS · 0.2CuI	Бурая	4.45
4	0.7CuS · 0.3CuI	Светло-бурая	4.69
5	0.6CuS · 0.4CuI	Кремовая	4.75
6	0.5CuS · 0.5CuI	Светло-кремовая	4.91
7	0.4CuS · 0.6CuI	Серовато-желтая	5.16
8	0.3CuS · 0.7CuI	Светло-желтая	5.39
9	0.2CuS · 0.8CuI	Светло-желтая	5.43
10	0.1CuS · 0.9CuI	Желтовато-белая	5.53

* В продуктах синтеза рентгенометрически подтверждено присутствие ковеллина.

Таблица 2. Результаты рентгеновской дифрактометрии продуктов синтеза, ранжированных по величине S/J

$d, \text{Å}$	hkl	Величина S/J							
		0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.1
<i>1-я система отражений</i>									
6.9	200	+	+	+	+	+	+	+	-
3.43–3.48	400	+	-	-	-	-	-	-	-
3.33	311	-	+	+	-	-	-	-	-
3.23	$\bar{4}02$	-	+	-	-	-	-	-	-
2.7–2.71	022	+	+	+	+	+	-	-	-
2.62	$\bar{2}04$	+	+	+	-	-	-	-	-
2.41–2.43	223	+	+	+	+	+	-	-	-
2.34	$\bar{4}04$	+	+	-	-	-	-	-	-
2.26	$\bar{2}24, 402$	+	+	-	-	-	-	-	-
2.02	422	+	+	+	+	-	-	-	-
1.953–1.957	$\bar{6}04$	+	+	+	+	-	-	-	-
1.866	404, $\bar{6}22$	+	+	-	-	-	-	-	-
1.658–1.664	622	+	+	+	-	-	-	-	-
1.542	240	+	+	+	-	+	-	-	-
<i>2-я система отражений</i>									
3.48–3.51	111	-	+	+	+	+	+	+	+
3.03–3.04	200	-	+	+	+	+	+	+	+
2.14–2.15	220	+	+	+	+	+	+	+	+
1.824–1.825	311	+	+	+	+	+	+	+	+
1.749–1.753	222	-	-	+	+	+	+	+	+
1.510–1.514	400	-	+	+	+	+	+	+	+
1.389–1.393	331	-	+	+	+	+	+	+	+
1.352–1.354	420	-	-	+	+	+	+	+	+

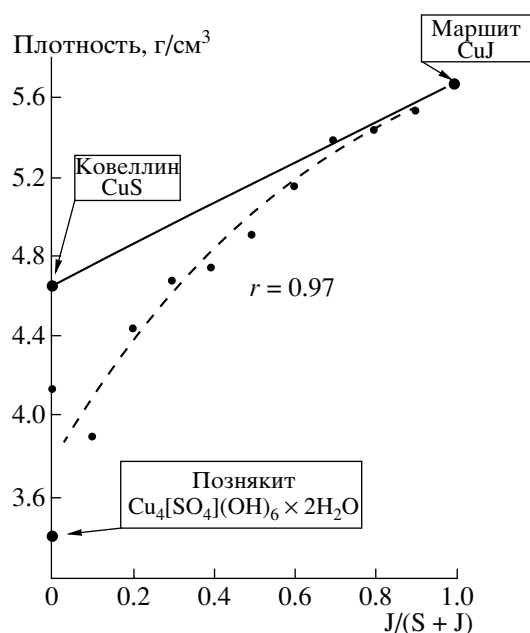


Рис. 2. Корреляция плотности и относительной иодистости синтезированных порошков иодисто-сернистых соединений меди.

чалась в следующем. В водный раствор с заданным соотношением S/J (шаг – 0.1), приготовленный из 0.5 М раствора Na_2S и 1 М раствора NaJ , вливался при интенсивном перемешивании эквимольный объем 1 М раствора $CuSO_4$. Образовавшийся осадок промывался дистиллированной водой, затем спиртом и высушивался при комнатной температуре.

В результате проведенных экспериментов была получена серия порошков, окраска которых и плотность, измеренная пикнометрическим методом, изменяются в строгом соответствии с колебанием доли иода в исходном растворе и в продуктах синтеза (табл. 1). Анализ, однако, показал, что линия зависимости плотности порошков от расчетной S/J -пропорции на соответствующем графике (рис. 2) существенно отклоняется от коннды $CuJ-CuS$. Это, очевидно, свидетельствует о присутствии в продуктах синтеза водных сульфатов меди.

Под электронным микроскопом (JSM-6400) полученные порошки представляют собой тонкодисперсную массу, в которой размер частиц явно

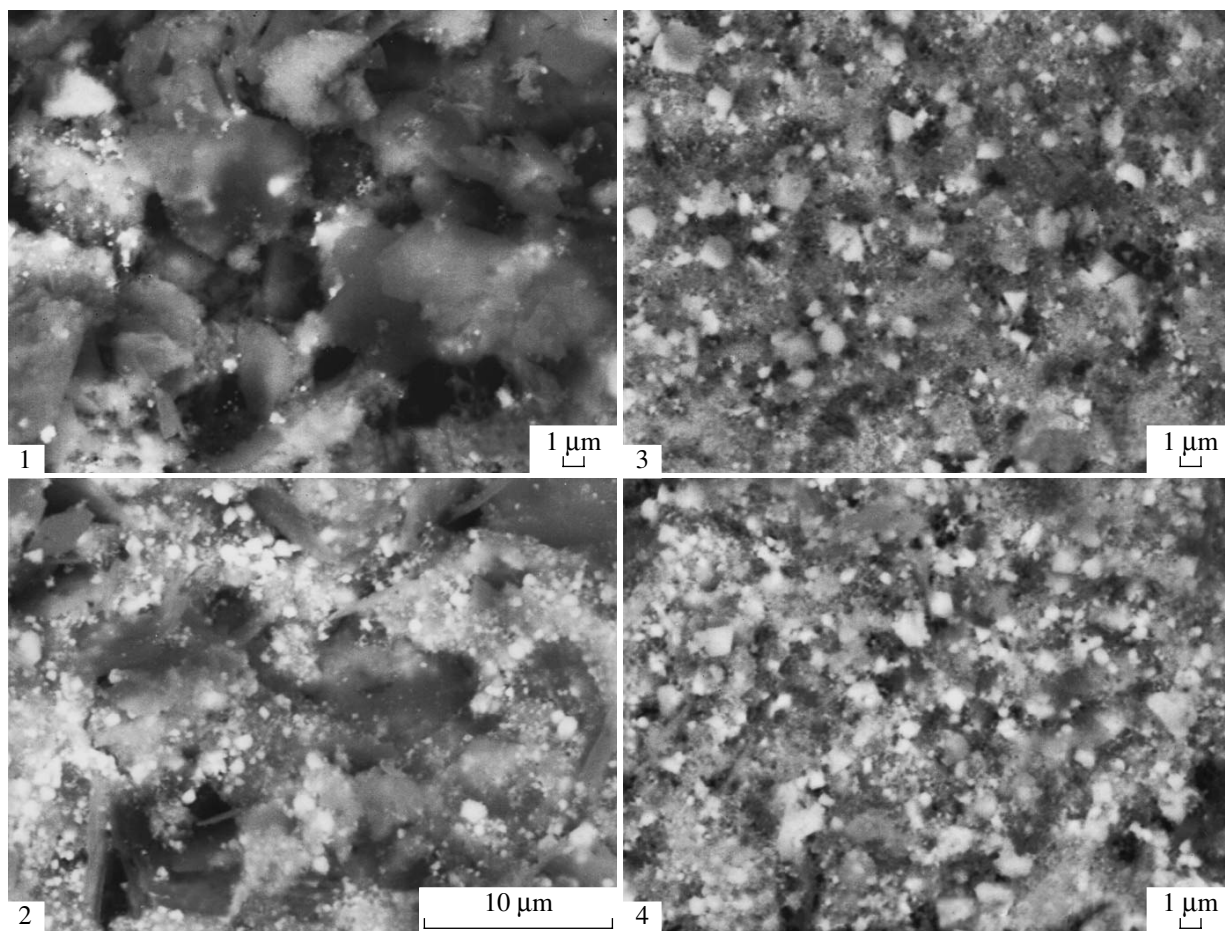


Рис. 3. Фазовая гетерогенность синтезированных порошков. РЭМ в режиме упругоотраженных электронов. Вариации S/J -пропорции в продуктах синтеза: 1 – (0.8 CuS + 0.2 CuJ); 2 – (0.6 CuS + 0.4 CuJ); 3 – 0.3 CuS + 0.7 CuJ); 4 – (0.1 CuS + 0.9 CuJ).

коррелируется с S/J-пропорцией, резко уменьшаясь в направлении от преимущественно сернистых соединений к иодистым. При большем увеличении исследуемые порошки обнаруживают фазовую гетерогенность, будучи сложными агрегатами зерен двух фаз – “серой” и “белой”. Судя по растрово-электронномикроскопическим изображениям (рис. 3), относительное содержание упомянутых фаз закономерно изменяется в соответствии с расчетной S/J-пропорцией в порошках. Так, полученные в условиях минимальной концентрации иода порошки оказались почти нацело сложеными “серой” фазой. “Белая” фаза обнаруживается в них лишь в виде единичных изометричных зерен. По мере увеличения содержания иода содержание “белой” фазы в порошках неуклонно возрастает. При этом обнаруживается, что “белая” фаза большей частью развивается в интерстициях выделений “серой”. Последнее может свидетельствовать об их последовательном образовании.

МОРФОЛОГИЯ, ФАЗОВАЯ ДИАГНОСТИКА И СОСТАВ ПАРАМИНЕРАЛОВ

Исследование морфологии рассмотренных выше фаз показывает следующее. “Серая” фаза в продуктах синтеза представлена пластинчатыми или тонкотаблитчатыми индивидами размером 5–15 мкм, двойниками срастания и прорастания, а также поликристаллическими сростками, сходными с так называемыми гипсовыми розами (рис. 4). “Белая” фаза в отличие от “серой” большей частью наблюдается в виде субизометричных, грануломорфных зерен размером около 1 мкм. С ростом относительного содержания иода в порошках одиночные зерна “белой” фазы скучиваются в гроздьевидные гломероагрегаты, в промежутках между которыми наблюдаются пластинчатые и двойниковые выделения “серой” фазы (рис. 5). В образцах с наиболее высокой концентрацией иода фиксируется множество хорошо ограненных кристаллов, среди которых легко узнаются кубические, октаэдрические и тетраэдрические формы (рис. 6).

Фазовая диагностика продуктов синтеза осуществлялась рентгенодифракционным методом (Дрон-2, CuK, 30 kV, 20 mA, область углов $2\theta = 20-42^\circ$). Идентификация полученных рентгенограмм производилась по эталонным данным, приведенным в картотеке ASTM.

Согласно полученным результатам, продукты синтеза представляют собой весьма хорошо окристаллизованную гетерофазную смесь. Последнее обнаруживается на дифрактограммах по суперпозиции двух систем отражений, одна из которых близко совпадает с эталонными рентгенограммами моноклинного сульфата – познякита $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$, а вторая – с рентгенограммой

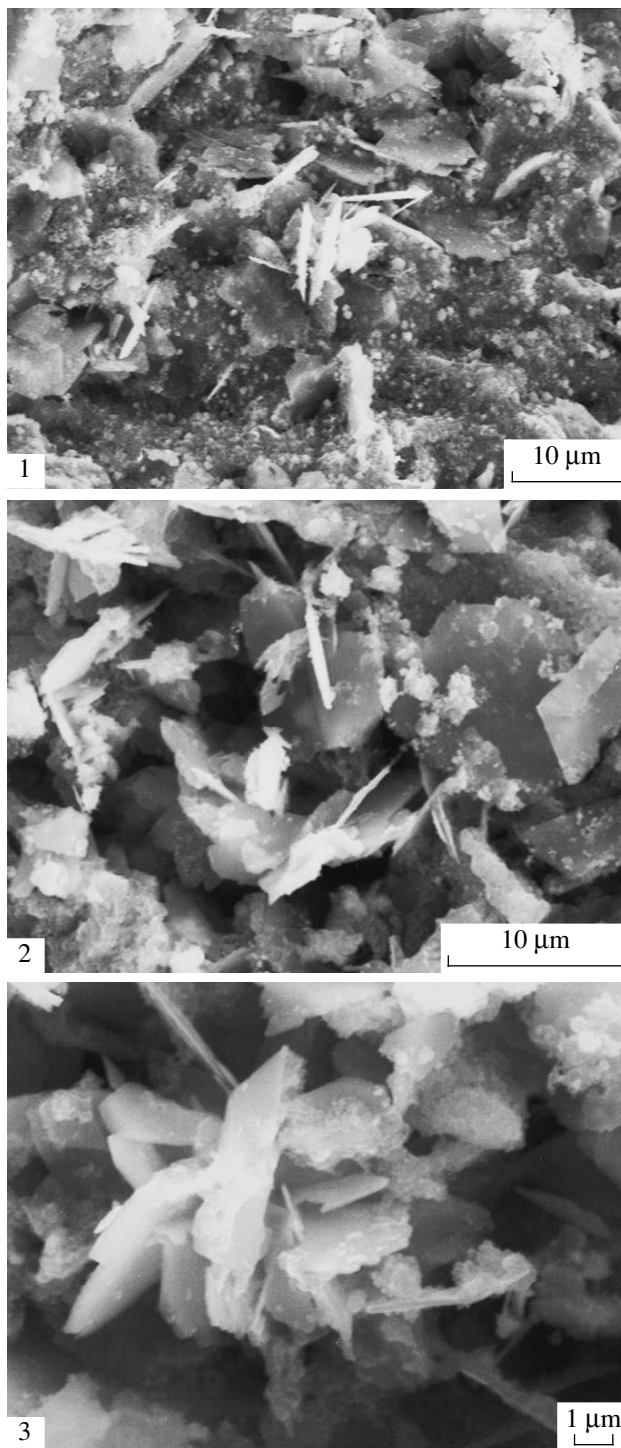


Рис. 4. Морфология индивидов (1, 2) и агрегатов (3) “серой” фазы в синтезированных порошках иодисто-сернистых соединений меди.

кубического иодида – маршита CuI (табл. 2). Последовательный анализ дифрактограмм исследуемых порошков показывает, что в направлении от более сернистых продуктов к более иодистым на рентгенограммах постепенно исчезают линии

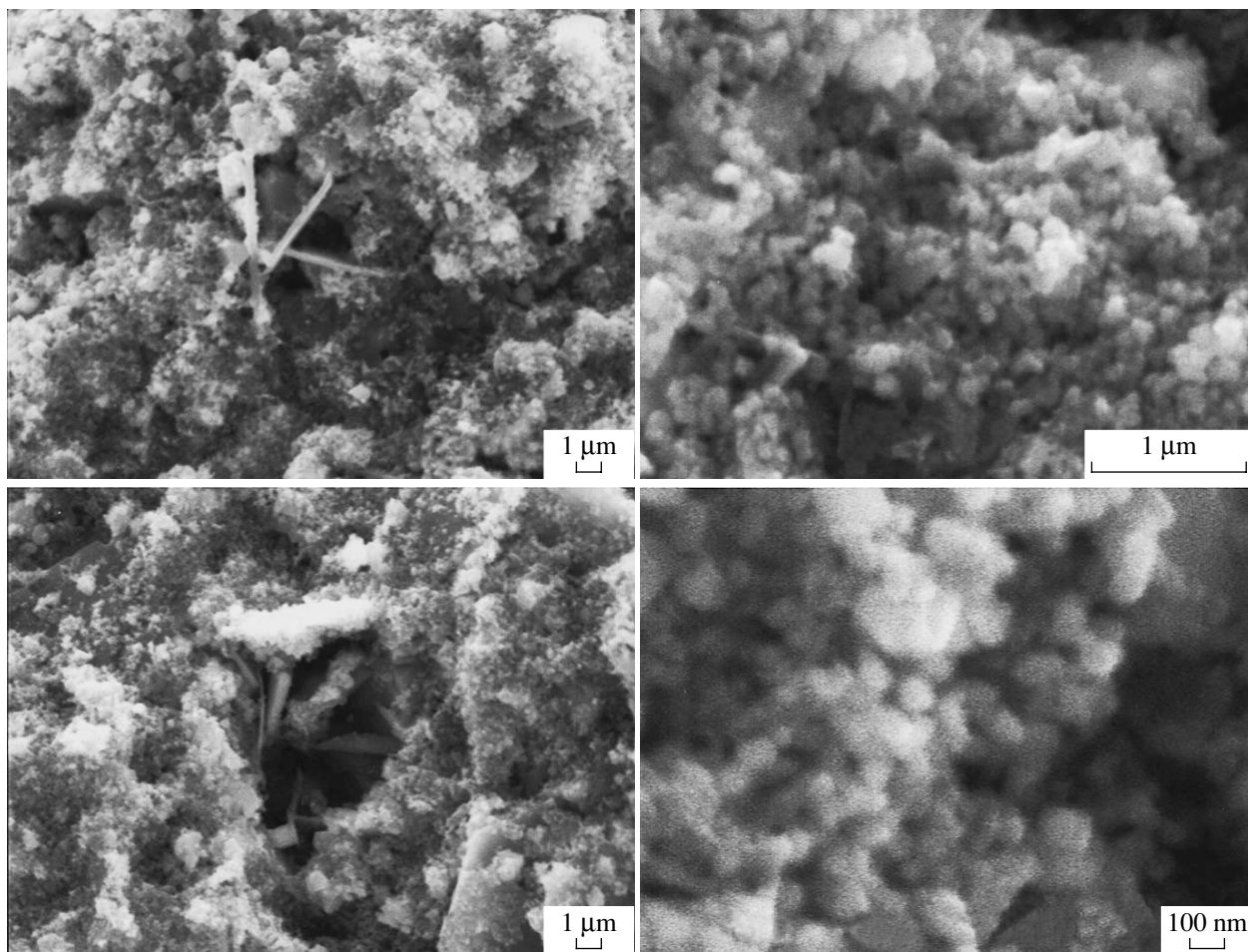


Рис. 5. Характер агрегации грануломорфных индивидов “белой” фазы в синтезированных порошках иодисто-сернистых соединений меди. Пластинчатые формы – включения “серой” фазы.

парапознякита и усиливаются линии иодида меди. Очевидно также, что выявленные системы отражений отвечают соответственно пластинчатой “серой” (парапознякит) и грануловидной “белой” (иодид меди) фазам.

Приведенные выше данные рентгеновской дифрактометрии находят подтверждение и в результатах термогравиметрии (рис. 7). На полученных кривых нагревания в области 100–150 и 750–850°C фиксируются эндотермические пики, сопровождающиеся существенной потерей массы. Очевидно, что первый из этих эффектов отражает обезвоживание, а второй – термическое разложение сульфата меди. Наблюдающиеся в области 300–500°C экзотермические пики, которым, напротив, отвечает заметный прирост массы, свидетельствуют о процессе окисления какого-то бескислородного соединения. Понятно, что в нашем случае этим соединением может быть только сульфидоидидная фаза. Нелишним будет напомнить, что подобное превращение при тер-

мическом анализе нами уже описывалось на примере халькопирита [8].

Данные фазовой диагностики хорошо согласуются с выше охарактеризованной тенденцией изменения плотности синтезированных порошков. Действительно, указанный на рис. 2 ход кривой зависимости плотности порошков от величины S/J-пропорции не может отражать ничего другого, кроме изменения соотношений между сульфатной и иодидной фазами в продуктах синтеза.

СОСТАВ И ХИМИЗМ ИОДИДНОЙ ФАЗЫ

Исследование состава синтезированной иодидной фазы проведено на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400, оснащенный многоканальным энергетическим спектрометром фирмы “Link” и программами “ISIS-300”. Измерение концентраций меди и серы осуществлялось с использованием аттестованных эталонов. Вхождение в состав исследуемых фаз иода было установлено по присутствию в рентгеновских спектрах всех

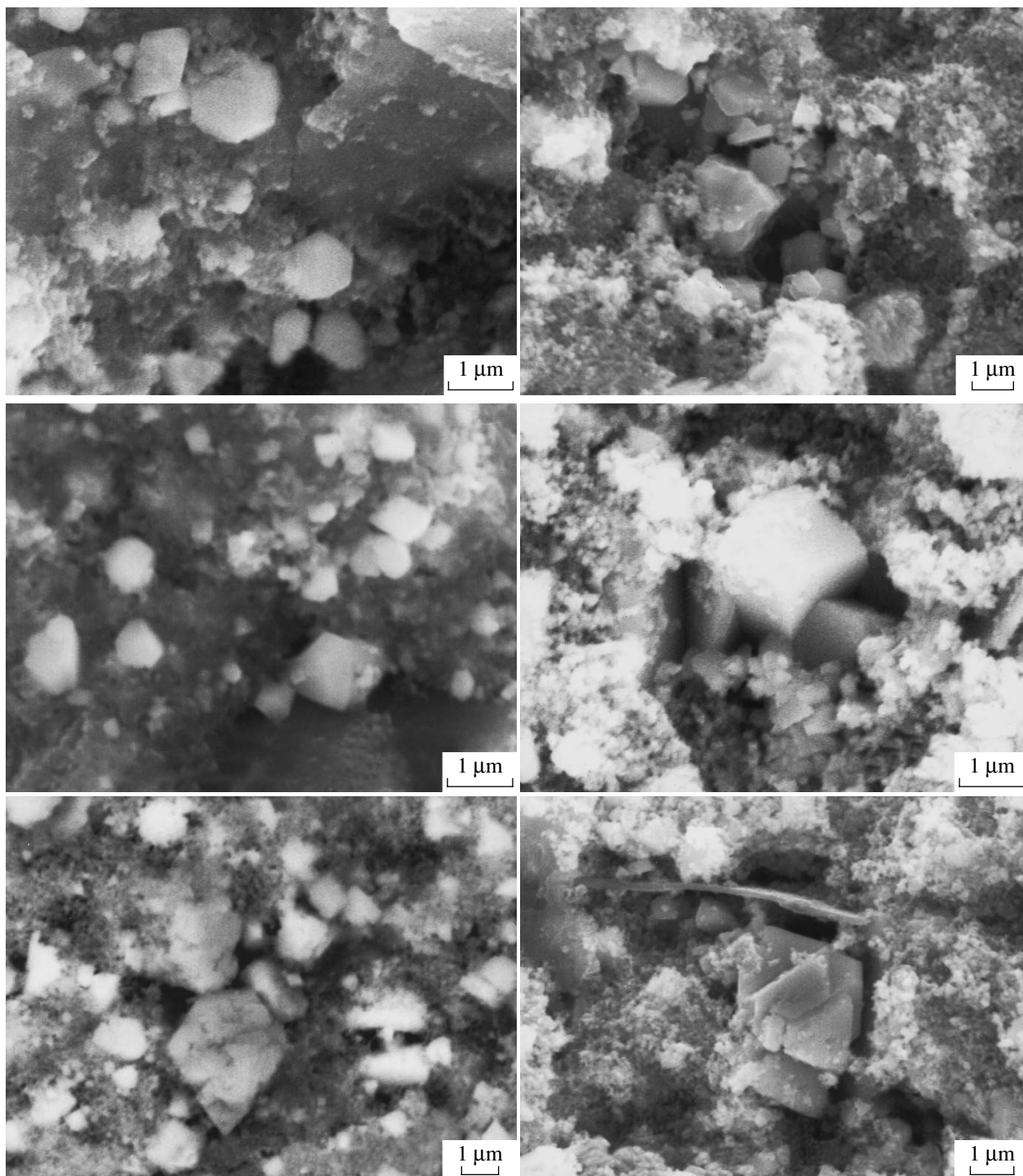


Рис. 6. Основные габитусы кристалломорфных индивидов "белой" фазы.

без исключения линий этого элемента. Концентрация иода, в связи с отсутствием в настоящее время общепринятых его эталонов, оценивалась на основе данных, заложенных в программное обеспечение энергетического спектрометра. В связи с невозможностью приготовления из синтезированных материалов полированных препаратов

анализу подвергались естественные частицы порошков, что сказалось в некотором снижении качества анализов (дефицит суммы).

В полученных рентгеновских спектрах "белой" фазы наблюдаются сильные линии Cu, S и J. При этом интенсивности линий S и J широко варьируют, обратно коррелируясь друг с другом и

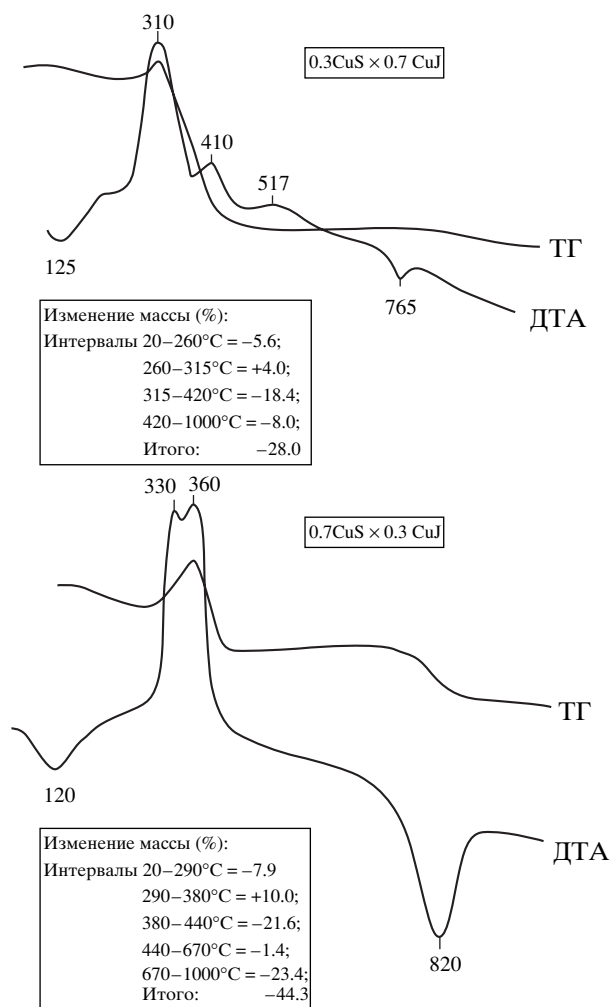


Рис. 7. Результаты термографии (ДТА) и гравиметрии (ТГ) синтезированных порошков иодисто-сернистых соединений. Пояснения в тексте.

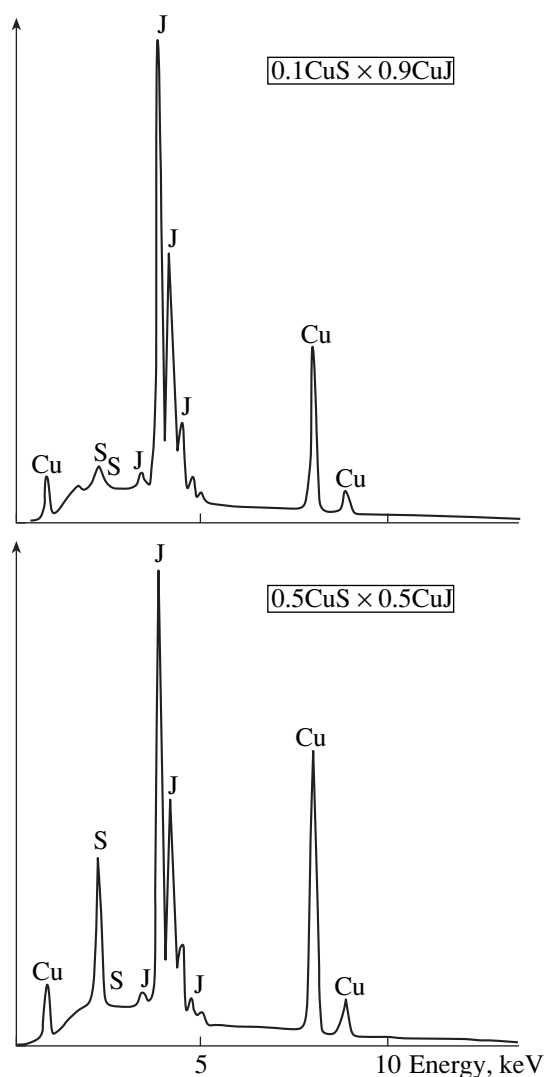


Рис. 8. Корреляция интенсивностей линий в рентгеновских энергодисперсионных спектрах с составом синтезированных сульфидоидидов (“белой” фазы).

явно согласуясь с величиной S/J-пропорции в исходных растворах (рис. 8). Определенный на основании эти спектров состав характеризует исследуемую фазу как сульфидоидид меди, в котором содержания серы и иода варьирует в пределах соответственно 0–11 и 38–66 мас. % (табл. 3). Согласно результатам корреляционного анализа, S и J в составе исследуемой фазы резко конкурируют между собой ($r = -0.66$) и явно расходятся по характеру корреляции с Cu, содержание которой повышается в более сернистых зернах ($r = 0.98$) и снижается в более иодистых ($r = -0.48$).

Пересчет результатов рентгеноспектральных исследований, осуществленный с учетом выше приведенных данных фазовой диагностики, приводит к формуле $\text{Cu}_{1-1.4}(\text{S}_{0.01-0.52}\text{J}_{0.48-0.99})$. Последняя в принципе хорошо отражает характер корреляции атомных пропорций в ряду синтези-

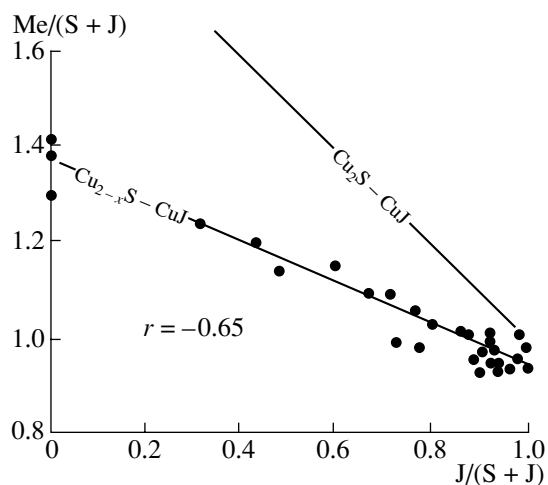


Рис. 9. Основные закономерности химизма серии синтезированных сульфидоидидов.

Таблица 3. Вариации состава синтезированных сульфидоидидов меди

№ п.п.	Соотношение $x\text{CuS} \cdot y\text{CuJ}$ в порошках	Мас. %				Атомные %			Эмпирические формулы
		Cu	S	J	Сумма	Cu	S	J	
1	0.9CuS · 0.1CuJ	32.23	2.68	47.22	82.14	52.68	8.68	38.64	$\text{Cu}_{1.11}(\text{S}_{0.18}\text{J}_{0.82})$
2	0.8CuS · 0.2CuJ	32.89	3.13	41.48	77.50	54.94	10.37	34.69	$\text{Cu}_{1.22}(\text{S}_{0.23}\text{J}_{0.77})$
3	0.7CuS · 0.3CuJ	36.96	5.25	52.92	95.13	50.04	14.08	35.88	$\text{Cu}_{1.0}(\text{S}_{0.28}\text{J}_{0.72})$
4	0.6CuS · 0.4CuJ	37.79	5.13	40.67	83.58	55.32	14.87	29.81	$\text{Cu}_{1.24}(\text{S}_{0.33}\text{J}_{0.67})$
5	то же	33.97	4.05	52.29	90.31	49.82	11.77	38.41	$\text{Cu}_{0.99}(\text{S}_{0.23}\text{J}_{0.77})$
6	то же	36.65	3.56	38.23	78.44	58.32	11.23	30.46	$\text{Cu}_{1.40}(\text{S}_{0.27}\text{J}_{0.73})$
7	0.5CuS · 0.5CuJ	46.00	10.65	38.73	95.39	53.18	24.40	22.42	$\text{Cu}_{1.14}(\text{S}_{0.52}\text{J}_{0.48})$
8	то же	34.97	2.24	59.77	96.98	50.44	6.40	43.16	$\text{Cu}_{1.02}(\text{S}_{0.13}\text{J}_{0.87})$
9	то же	32.64	1.85	60.57	95.06	49.98	5.50	45.51	$\text{Cu}_{0.96}(\text{S}_{0.11}\text{J}_{0.89})$
10	то же	31.71	0.74	64.13	96.57	48.57	2.24	49.19	$\text{Cu}_{0.94}(\text{S}_{0.04}\text{J}_{0.96})$
11	0.4CuS · 0.6CuJ	33.84	1.34	65.67	100.85	48.77	3.84	47.39	$\text{Cu}_{0.95}(\text{S}_{0.07}\text{J}_{0.93})$
12	0.3CuS · 0.7CuJ	28.56	1.05	52.09	81.70	50.35	3.67	45.98	$\text{Cu}_{1.01}(\text{S}_{0.07}\text{J}_{0.93})$
13	0.3CuS · 0.7CuJ	30.04	0.93	59.84	90.81	48.57	2.98	48.44	$\text{Cu}_{0.94}(\text{S}_{0.06}\text{J}_{0.94})$
14	0.2CuS · 0.8CuJ	31.29	2.01	53.80	87.10	50.30	6.39	43.30	$\text{Cu}_{1.01}(\text{S}_{0.13}\text{J}_{0.87})$
15	то же	28.26	0.96	52.81	82.04	49.92	3.37	46.71	$\text{Cu}_{1.0}(\text{S}_{0.07}\text{J}_{0.93})$
16	то же	27.66	0.20	57.86	85.51	48.59	0.68	50.73	$\text{Cu}_{0.95}(\text{S}_{0.01}\text{J}_{0.99})$
17	0.1CuS · 0.9CuJ	29.69	1.31	55.40	86.40	49.46	4.33	46.21	$\text{Cu}_{0.98}(\text{S}_{0.09}\text{J}_{0.91})$
18	то же	27.89	0.85	55.48	84.22	48.63	2.92	48.45	$\text{Cu}_{0.95}(\text{S}_{0.06}\text{J}_{0.94})$
19	то же	25.53	0.16	49.87	75.57	50.23	0.64	49.13	$\text{Cu}_{1.01}(\text{S}_{0.01}\text{J}_{0.99})$
20	то же	27.94	–	56.94	84.88	49.49	–	50.51	$\text{Cu}_{0.98}\text{J}$
21	то же	26.81	–	54.13	80.94	49.74	–	50.27	$\text{Cu}_{0.99}\text{J}$
22	то же	26.43	–	55.90	82.29	48.63	–	51.51	$\text{Cu}_{0.94}\text{J}$

рованных сульфидоидидов меди. Однако более низкое относительно теоретической коннды $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuJ}$ расположение на рис. 9 линии состава синтезированной фазы свидетельствует о частичном окислении в ней меди до Cu^{2+} . Последнее, очевидно, и приводит к нарушениям стехиометрии, обнаруживающимся через дефицит меди в составе синтетического сульфидоидида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление экспериментальных данных с результатами исследований выявленных нами ранее природных микроминералов позволяет уверенно скоррелировать синтезированный сульфидоидид с третьей сернисто-иодистой фазой в палеолатеритах Полярного Урала (рис. 1). Очевидно, что выявленный факт распространения в природе неизвестных ранее гибридных галидсульфидных соединений и полученные доказательства возможности их образования в самых обычных условиях порождают весьма серьезную научную проблему как для химии, так и для минералогии.

Прежде всего создается впечатление, что специалистам-химикам в настоящее время вообще неизвестны смешанные сульфидно-иодидные соединения. Об этом можно, в частности, судить по отсутствию в современных справочниках данных о соответствующих константах. Так, для серы приводятся [9] сведения об энергиях ковалентных связей с фтором и хлором, описываются состояния окисления серы этими галлоидами, но нет ни малейшего упоминания об аналогичных связях и отношениях серы с иодом.

С кристаллохимической точки зрения существование иодидосульфидных соединений свидетельствует о реализации в природе ранее неизвестной и теоретически считавшейся невозможной схемы гетеровалентного “колонково-диагонального” изоморфизма ионов S^{2-} и J. Это дает основание оспорить известные представления о принципиальной невозможности изоморфизма *p*-элементов в силу якобы непреодолимого диагонального различия их химических свойств [10]. Теперь очевидно, что представления о принципиальной запрещенности изоморфизма между *p*-элементами [10] являются ошибочными.

Анализ показывает, что иодиды являются на 70–80% ковалентными соединениями, сходными по многим свойствам именно с сульфидами. Расхождения между серой и иодом в ионных радиусах, электроотрицательностях, ковалентности химических связей “катион–анион” лежат в пределах 4–20%, что выглядит вполне приемлемым даже с позиций классического закона Гримма–Гольдшмидта. Диспропорция ковалентных радиусов S^{2-} и I^- на 20–30% при практически равных величинах электроотрицательностей [11] не может рассматриваться как непреодолимое препятствие к образованию соответствующих смешанных соединений [12]. Однако это должно сильно ограничивать область гомогенности [13] и приводить к асимметрии (“полярности”) взаимной растворимости компонентов [14]. Последнее нами действительно обнаружено при исследовании природных иодидосульфидов [1].

В последние годы открыт целый ряд природных галогенсодержащих сернистых соединений. Все эти минералы являются вполне стехиометричными сульфидами с дополнительными анионами галогенов в качестве компенсаторов зарядов [15–17]. В отличие от этих минералов выявленные на Полярном Урале и синтезированные иодидосульфиды переменного состава дают картину истинного гибрида сульфидов и галидов, развивающегося на основе непосредственного изоморфизма серы и иода. Очевидно, что обнаружение таких соединений не только открывает перспективу введения в минералогическую номенклатуру множества новых минеральных видов, но и указывает на необходимость включения в современную систематику таксона межтиповых минеральных гибридов – галидосульфидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Силаев В.И., Филиппов В.Н., Сокерин М.Ю.* Галогенсульфиды меди в марганцевых палеолатеритах как результат гипергенной перегруппировки вещества // ДАН. 1999. Т. 368. № 6. С. 813–816.
2. *Силаев В.И., Иванова И.Б., Янулова Л.А. и др.* Новое в минералогии марганца и кобальта на Полярном Урале // Минералогия Тиманско-Североруральского региона. Сыктывкар. 1989. С. 117–129.
3. *Силаев В.И., Янулова Л.А., Лютюев В.П., Егорова Н.Л.* Кобальтсодержащие карбонаты ряда родохрозит–кутнагорит из Верхнетышорского марганцевого проявления (Полярный Урал) // Записки ВМО. 1993. № 6. С. 65–78.
4. *Силаев В.И., Янулова Л.А.* Кристаллохимические особенности кобальтсодержащей разновидности родонита // ДАН. 1993. Т. 332. № 5. С. 624–627.
5. *Силаев В.И., Филиппов В.Н.* Микроминералы и микроминеральные парагенезисы в зонах вторичного гипергенно-инфильтрационного обогащения как новая филогеническая проблема // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 82–94.
6. *Щербина В.В.* Влияние нестехиометричности халькогенидов на изменение их кристаллических структур // ДАН. 1977. Т. 236. № 1. С. 220–222.
7. *Габлина И.Ф.* Кристаллохимические особенности минералов системы Cu–S в различных геологических обстановках // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века. СПб.: Наука, 1999. С. 165–166.
8. *Силаев В.И., Забоев А.Ф., Иловайский В.И., Хорошилова Л.А.* Фазовые превращения некоторых сульфидов при нагревании // Эксперимент в минералогии и моделирование минералообразующих процессов. Сыктывкар, 1977. С. 88–96.
9. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
10. *Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В.* Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 206 с.
11. *Бацанов С.С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, 1962. 196 с.
12. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
13. *Поваренных А.С.* О некоторых основных вопросах кристаллохимии и их понимании в минералогии // Записки ВМО. 1955. № 4. С. 469–492.
14. *Урусов В.С.* Гетеровалентные изоморфные замещения без изменения числа атомов в структуре с энергетической точки зрения // Геохимия. 1974. № 6. С. 811–819.
15. *Foord E.E., Berendsen P., Storey L.O.* Corderite, First Natural Occurrence of $Hg_3S_2Cl_2$, from the Cordero Mercury Deposit, Humboldt County, Nevada // Amer. Mineral. 1974. V. 59. P. 652–655.
16. *Mumme W.G., Nickel E.* Crystal structure and crystal chemistry of perroudite: A mineral from Coppin Pool, Western Australia // Amer. Mineral. 1974. V. 59. P. 1257–1262.
17. *Sarp H., Birch W.D., Hlava P.F. et al.* Perroudite, a new sulfide-halide of Hg and Ag from Cap-Garonne, Var, France, and from Broken Hill, New South Wales, and Coppin Pool, Western Australia // Amer. Mineral. 1987. V. 72. P. 1251–1256.