

А. И. Соклаков, М. Д. Дорфман

**К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ РЕНТГЕНОАМОРФНЫХ МИНЕРАЛОВ
ГРУППЫ ЧИНГЛУСУИТ — ГИЗИНГЕРИТА**

Среди природных образований существует ряд так называемых рентгеноаморфных минералов, которые на порошкограммах не дают обычных дифракционных максимумов. Это представляет известные трудности при их классификации. Как правило, такие минералы относятся или к сложным окислам, или к силикатам. Отнесение их к той или иной группе в сущности производится без достаточных оснований. Принимаются во внимание лишь слабые линии на порошкограммах, напоминающие в какой-то степени уже известные в структурном отношении минералы. Примером может служить гизингерит, единичные линии которого приближаются, в одном случае, к положениям некоторых характерных линий порошкограммы нонтронита (Gruner, 1937), а в другом — к линиям железистого сапонита или даже к продуктам разложения последнего, т. е. к смеси минералов (Whelan a. Goldish, 1961). Для разрешения подобных противоречий и установления структуры некоторых соединений была предпринята попытка применить к минералам группы чинглусуит — гизингерита рентгеновский метод построения радиального распределения.

Метод построения кривых радиального распределения применяется в основном к рентгеноаморфным образцам, т. е. образцам, обладающим лишь ближним порядком в расположении атомов. С одной стороны, полученные данные являются более объективными, так как не зависят ни от каких предположений о структуре образца, но, с другой, — они являются более ограниченными вследствие самой сущности метода, который дает лишь независимое от угла распределение атомной плотности, находящейся в данном шаровом слое. Как распределение, отражающее ближний порядок, оно должно сглаживаться и приближаться к параболическому на больших расстояниях. Поэтому, по сути дела, мы имеем распределение, характеризующее лишь первые координационные сферы. Сущность метода заключается в вычислении интеграла Фурье по известной экспериментальной кривой интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в достаточно большом интервале углов и вычисленным кривым независимого рассеяния, которые в случае монокристаллических образцов совпадают с кривыми атомного рассеяния.

**КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ
ГРУППЫ ЧИНГЛУСУИТ — ГИЗИНГЕРИТА**

Подробное описание минералов, входящих в эту группу (чинглусуит, манганчинглусуит, гизингерит, натрогизингерит) приведены в работах В. И. Герасимовского (1938), И. И. Гинзбурга и И. А. Рукавишниковой (1951), Ф. В. Чухрова (1955), Н. Н. Мозговой (1957), К. А. Власова и др.

(1959), М. Д. Дорфмана (1962). Физические свойства этих минералов приведены в табл. 1, а химический состав — в табл. 2. Общим для всех минералов является характерный стекловатый облик, раковистый излом, трещины дегидратации, невысокая твердость (2—3) и плавкость, повышенная хрупкость, смолистый или стеклянный блеск и большое содержание низкотемпературной воды; последняя легко удаляется и поглощается до 200°. Минералы чинглузит-гизингерита образуются в гипергенных условиях при выветривании нефелиновых сиенитов (Дорфман, 1962) или в результате коагулятивного выделения из растворов сложного состава (Чухров, 1955).

Т а б л и ц а 1

Физические свойства минералов группы чинглузит-гизингерита

Свойство	Манганчинглузит	Чинглузит	Ферричинглузит	Натрогизингерит	Гизингерит
Цвет	Индигово-синий, яркий	Черный, буровато-черный	Индигово-синий	Темно-коричневый	Коричневый
Блеск	Смолистый	Смолистый, металловидный	Смолистый	Смолистый	Стеклянный
Излом	Раковистый				
Твердость	Около 3	2—3	Около 3	Около 3	Около 3
Уд. вес	2,276	2,151	2,483	2,335	2,49
И з о т р о п н ы й					
Показатель преломления	1,571—1,584	1,53—1,58	1,563—1,575	1,544—1,556	1,468
Отношение к кислотам	Разлагается в HCl легко с выделением геля кремниевой кислоты				
Поведение при нагревании, С°: эндотермический эффект	50—170, 445—475, 620, 690—740	60—155	85—155	85—155	80—140, 360
экзотермический эффект	570	—	—	—	940—990; 1130—1160—кристаллизация вещества

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенографическим методом радиальных распределений были исследованы четыре рентгеноаморфных минерала: гизингерит, натрогизингерит, чинглузит и манганчинглузит. Указанные минералы удобны для исследования потому, что в их состав входят тяжелые атомы, а также потому, что содержание SiO₂ в них приблизительно одинаково и близко к 30 атомным процентам. В то же время содержание других элементов значительно меньше и колеблется при переходе от одного минерала к другому. Это, можно было надеяться, позволит установить влияние отмеченных элементов на структуру минерала и характер их связи с кислородными тетраэдрами, образуемыми атомами кремния.

Плоские образцы отмеченных выше минералов были сняты на дифрактометре УРС-50И на молибденовом излучении MoK_α с монохроматором — монокристаллом пентаэритрита. Экспериментальные кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей до внесения различных по-

Т а б л и ц а

Химический состав минералов группы чинглусуит—гизингерита

Компоненты	Вес. %					Элементы	Атомные %					
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	
TiO ₂	0,22	9,56	1,84	1,64	Следы	R	Ti	0,07	2,61	0,52	0,44	—
ZrO ₂	—	2,80	—	—	—		Zr	—	0,48	—	—	—
TR ₂ O ₃	—	0,94	—	—	—		Ce	—	0,13	—	—	—
Al ₂ O ₃	2,96	Следы	1,70	3,49	0,84		Al	1,33	—	0,68	1,50	0,39
MgO	0,45	»	1,21	1,83	0,44		Mg	0,18	—	0,68	1,01	0,25
CaO	0,42	1,90	0,64	3,75	1,18		Ca	0,16	0,74	0,27	1,47	0,48
Na ₂ O	3,36	5,02	4,85	1,68	—		Na	2,47	3,55	3,54	1,17	—
K ₂ O	3,51	0,51	6,46	0,96	—		K	1,72	0,24	3,11	0,44	—
							O	4,70	9,04	6,44	6,42	1,31
SiO ₂	35,08	37,24	40,53	38,72	33,60		Si	13,40	13,62	15,31	14,18	12,82
Fe ₂ O ₃	1,44	4,92	17,37	19,42	38,92	Fe ²⁺ + Fe ³⁺	0,41	1,36	4,92	7,21	11,44	
FeO	—	—	—	5,97	0,89							
MnO ₂	8,95	13,54	3,69	—	—	Mn ²⁺ + Mn ⁴⁺	9,80	3,39	2,36	0,84	0,09	
MnO	23,91	—	4,36	2,71	0,27							
H ₂ O ⁺	5,86	6,78	17,61	6,87	16,58	O	40,70	35,93	39,97	39,05	42,88	
H ₂ O ⁻	13,73	16,96		14,57	7,24	H ₂ O [±]	24,90	28,90	22,19	26,28	30,34	
С у м м а	99,89	100,17	100,26	101,61	99,96							

1 — манганчинглусуит, Хибины, гора Юкспор, аналитик Э. Н. Горощенко; 2 — чинглусуит, Ловозеро, аналитик М. Е. Казакова (Власов и др., 1959); 3 — ферричинглусуит, Хибины, гора Юкспор, аналитик Э. Н. Горощенко; 4 — натрогизингерит, Хибины, гора Расвумчорр, аналитик Э. Н. Горощенко; 5 — гизингерит, Тетюхе, аналитик О. П. Острогорская, анализы 1, 3, 4 и 5 (по М. Д. Дорфману, 1962).

1. R_{1,33}Mn_{2,19}Fe_{0,92}Si₃O₁₀·5,57 H₂O *
2. R_{1,71}Mn_{0,75}Fe_{0,30}Si₃O₁₀·6,37 H₂O
3. R_{1,72}Mn_{0,46}Fe_{0,95}Si₃O₉·4,35 H₂O
4. R_{1,28}Mn_{0,18}Fe_{1,53}Si₃O₁₀·5,56·H₂O
5. R_{0,26}Mn_{0,02}Fe_{2,68}Si₃O₁₀·7,10 H₂O

* В формулах каждого минерала цифры кислорода суммированы.

правок представлены на рис. 1. Кривые радиального распределения были получены на электронной машине «Стрела» Московского университета и приведены на рис. 2. Как известно (Джеймс, 1950), интенсивность рассеяния рентгеновских лучей и распределение атомной плотности в образце связаны преобразованием Фурье, которое в данном случае записывается в виде

$$4\pi r^2 \sum_m \rho_m(r) = 4\pi r^2 \rho_0 \sum K_m + \frac{2r}{\pi} \int s \cdot i(s) \sin s \cdot r ds,$$

где r — расстояние от начала координат, Å;

ρ_m — радиальное распределение атомной плотности относительно атомов m ;

m — число различных видов атомов, входящих в минерал;

K_m — относительная рассеивающая способность атома m ;

ρ_0 — средняя атомная плотность;

$$s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}.$$

Так как кривые независимого рассеяния выражаются в абсолютных единицах, а экспериментально получаемая кривая интенсивности выражена в относительных единицах, то встает вопрос о выражении последней в абсолютных единицах рассеяния или об ее нормировке. Для этого

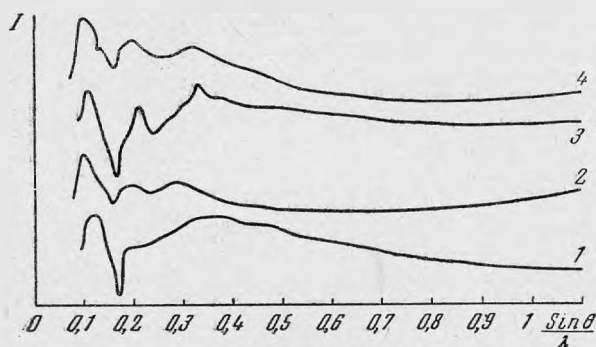


Рис. 1. Экспериментальные кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей:

1 — цинглузит; 2 — натрогизингерит; 3 — гизингерит; 4 — манганцинглузит

находят коэффициент приведения или сравнением интенсивностей рассеяния на больших углах, или приравнивая друг другу площади кривых $\sum_s f_s^2 s^2$ и $\sum I_s s^2$. В данном случае мы пользовались последним методом. В случае аморфных веществ необходимо монохроматизировать применяемое излучение, так как в противном случае невозможно или практически очень трудно отличить друг

от друга диффузные дифракционные максимумы рассеяния излучения разных длин волн. Экспериментальные кривые рассеяния были исправлены на поляризационный множитель и некогерентное рассеяние. Некогерентное рассеяние аморфных веществ или рассеяние с изменением длин волн в отличие от кристаллических может достигать значительной доли в общем рассеянии, особенно при больших отношениях $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Поглощение в образце не учитывалось, так как при съемке плоских образцов на отражение с поворотом образца на половинный угол по отношению к повороту счетчика, оно не зависит от угла и несущественно при получении кривой относительной интенсивности.

Выбор рентгеновского излучения определяется химическим составом

данных минералов. В нашем случае нельзя пользоваться медным излучением, которое возбуждает флюоресценцию образцов за счет атомов Mn. Применение более жесткого молибденового излучения позволило уменьшить флюоресценцию образцов и одновременно получить значение интенсивности вплоть до $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,1$.

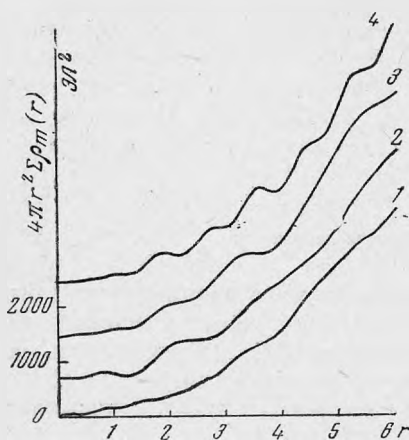


Рис. 2. Кривые радиального распределения атомной плотности:

1 — цинглузит; 2 — натрогизингерит; 3 — гизингерит; 4 — манганцинглузит

Экспериментальные кривые интенсивности имеют много общего между собой для всех четырех минералов. Первые максимумы находятся в интервале значений $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,10 - 0,12$. Положения вторых максимумов также близки между собой и близки к 0,2. В положениях третьих максимумов наблюдается большой разброс и оно меняется от 0,29 для натрогизингерита до $\sim 0,38$ для чинглусуита. Далее кривые монотонно убывают вплоть до 0,9; затем для натрогизингерита и манганчинглусуита наблюдается небольшой подъем. Приведенные экспериментальные кривые имеют не вполне обычный вид за счет аномально большого фона на больших углах рассеяния. Нам не удалось снизить его величину путем подбора излучения, так как состав исследуемых минералов довольно сложный и нет возможности подобрать подходящее излучение для каждого элемента, входящего в минерал. Более того, съемка на железном излучении вообще не давала максимумов рассеяния. Медное излучение было непригодно из-за вхождения в состав минералов значительного количества железа и марганца. Именно эта особенность исследуемых минералов заставила несколько по-иному учесть наличие аномально большого фона, что, возможно, сказалось на размытости максимумов полученных кривых радиального распределения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые радиальных распределений по степени упорядоченности структур¹ можно расположить в следующей последовательности (в порядке ее увеличения): чинглусуит, гизингерит, натрогизингерит и манганчинглусуит.

Полученные кривые не поддаются однозначной интерпретации, так как они являются суммой распределений относительно различных видов атомов, присутствующих в соединении. При сложном химическом составе невозможно однозначно получить все индивидуальные распределения. Однако можно предположить, судя по данным химических анализов (содержание SiO_2 во всех четырех минералах приблизительно постоянно), что основу структур составляют кремнекислородные тетраэдры. Это существенно облегчает интерпретацию полученных данных по радиальным распределениям атомной плотности.

Все образцы характеризуются большой разупорядоченностью структуры. Только для манганчинглусуита кривая радиального распределения имеет два слабо выраженных максимума. Другие кривые вообще не имеют таковых. Однако положение первого максимума атомной плотности для манганчинглусуита и начало значительного увеличения ее для гизингерита и натрогизингерита близки друг другу и находятся на расстоянии 1,90—2,00 Å от начала координат. Кривая для чинглусуита слишком монотонна, чтобы можно было говорить о каких-либо существенных отклонениях от средней атомной плотности.

Полученные распределения свидетельствуют о том, что данные минералы не могут быть механической смесью окислов. Против этого свидетельствует отсутствие максимумов атомной плотности при 1,65, 2,65 и 3,2 Å, характерных для распределения в аморфном кремнеземе. Вместо максимума при 1,65 Å наблюдается максимум на значительно большем расстоянии 1,90 Å.

Причины разупорядоченной структуры чинглусуита и несколько большего расстояния первого максимума от начала координат (1,90 Å)

¹ Под ближним порядком мы понимаем упорядоченность в расположении различных атомов в областях величин нескольких молекулярных размеров (Жданов, 1961, стр. 345).

становятся понятными, если учесть, что данная группа минералов содержит атомы других элементов, способных образовывать тетраэдрические конфигурации с атомами кислорода и имеющих заметно отличающиеся величины атомных радиусов по сравнению с атомным радиусом кремния. Кислородные тетраэдры, образованные различными атомами и обладающие различными размерами, взаимно искажают друг друга, в результате чего кратчайшие межатомные расстояния между атомами, образующими тетраэдр с атомами кислорода, дают целый интервал значений. Это в свою очередь приводит к размазыванию или полному отсутствию максимума на кривой радиального распределения атомной плотности,

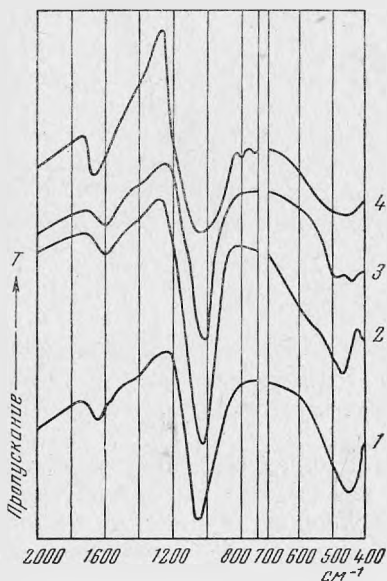


Рис. 3. ИК-спектры поглощения:
1 — гизингерит; 2 — манганчинглусит;
3 — натрогизингерит; 4 — чинглусит

соответствующего данному межатомному взаимодействию. Действительно, с увеличением содержания в минерале атомов, образующих тетраэдрические конфигурации, кривая радиального распределения становится все более монотонной. Особенно резко эта зависимость проявляется для чинглусита, который содержит наибольшее количество больших атомов титана и циркония. В определенном смысле данные минералы можно рассматривать как твердые молекулярные растворы кислородных тетраэдров, образованных различными атомами. Взаимное искажение их при подобном растворении должно приводить к образованию довольно рыхлых структур в смысле упаковок с большими межтетраэдрическими пустотами. Часть этих пустот занята катионами или катионными группами атомов; оставшаяся часть пустот все же еще настолько велика, что данные минералы могут набирать в них свыше 50% воды. Именно поэтому процесс поглощения и потери воды происходит одинаково легко.

Для подтверждения нашей интерпретации полученных радиальных распределений были сделаны ИК-спектры, любезно снятые М. В. Ахмановой (рис. 3). Спектры в области поглощения связи Si—O определенно свидетельствуют о существовании в основе структуры кремнекислородных тетраэдров. Все исследованные минералы дают тождественные спектры, позволяющие отнести их к одной группе. Вид полюс поглощения говорит о том, что данные минералы по своей структуре, вероятно, относятся к слоистым силикатам типа биотита, в котором присутствуют лишь две полосы при 470 и 1020 $см^{-1}$. Это подтверждается работами Стубикан и Рои (Stubican a. Roy, 1961) и Саксена (Saksena, 1961), не противоречит нашим рентгеновским данным и находится в согласии с выводами работы Грюнера (Gruner, 1937).

Дополнительные сведения с помощью ИК-спектров были получены также и о характере воды, присутствующей в значительных количествах в каждом из этих минералов. Вся вода в них находится в форме H_2O ; (ОН)-группы и (H_2O) не отмечаются. Эти данные не согласуются с предположением, сделанным в работе Линдквиста и Джонсона (Lindqvist a. Johnsson, 1962), что вся вода в данной группе минералов находится в виде гидроксония.

Однозначная интерпретация полученных радиальных распределений довольно затруднительна. Однако можно сделать некоторые выводы из

сопоставления с данными по структурам сложных минералов типа слюд группы монтмориллонита. Первый максимум, отвечающий расстоянию 1,90 Å, естественнее всего отнести к кратчайшим внутримолекулярным расстояниям.

К этому типу расстояний могут относиться межатомные расстояния А—О, где А — элементы, образующие тетраэдрическую конфигурацию связей с атомами кислорода. Этот максимум является сильно размытым, что естественно, так как реализующиеся расстояния меняются в широком интервале значений от 1,65 Å для связи Si—О до 2,05 Å для связи Fe—О, которые обычно наблюдаются в таких слоистых минералах, как селадонит и флогопит (Звягин, 1957; Звягин и Мищенко, 1962).

Второй максимум около 2,80 Å в этом случае относится к кратчайшему межатомному расстоянию О—О между атомами соседних слоев, среднее значение которого для данной группы минералов находится в соответствии с полученным нами. Этого можно было ожидать, так как данное расстояние менее других должно зависеть от вариации состава и деталей структуры, что в какой-то степени подтверждается общностью ИК-спектров поглощения минералов со слоистой структурой типа биотита, мусковита, талька, пирофиллита (Ахманова, 1959). Следующие максимумы, соответствующие большему межатомным расстояниям, труднее отождествить с каким-либо определенным межатомным расстоянием.

Учитывая значительное содержание в образцах такого тяжелого элемента, как Mn, можно ожидать, что должно проявиться межатомное расстояние Mn—Mn, поэтому получаемый максимум при ~3,6 Å относится к указанному расстоянию Mn—Mn.

Сильное разупорядочивающее влияние других атомов (и как следствие этого — отсутствие ясно выраженных максимумов на кривых радиального распределения других минералов этой группы) делает невозможным подробный анализ, как, например, с манганчинглукуитом. Однако общность полученных кривых и общие черты в экспериментальных кривых рассеяния рентгеновских лучей говорят об их внутреннем родстве и позволяют отнести их к одной группе минералов. Наибольшее разупорядочивающее действие на структуру в данном случае оказывают атомы титана и циркония, атомные радиусы которых равны 1,41—1,45 Å и 1,55—1,60 Å (Intern. Tabel, 1935). Содержание этих атомов настолько большое, что упорядочение кислородных тетраэдров кремния в одну из кристаллических форм или в структуру аморфного кремнезема уже невозможно, в то время как содержание их для упорядочения на основе тетраэдров, образованных этими атомами, еще недостаточно. Поэтому интересно исследование процессов кристаллизации и образования аморфных твердых растворов в системе SiO₂—TiO₂—ZrO₂. Полной аналогии этой системы с данными минералами не может быть из-за сложности химического состава последних, но можно ожидать некоторого их подобия.

Таким образом ясно, что основные компоненты, входящие в структуру данной группы и образующие основу слоистой структуры этого типа соединений, — SiO₂, Mn и Fe. Последний, вероятно, также образует кислородные тетраэдры. Все остальные катионы, в том числе и вода, имеют второстепенное значение и поэтому их присутствие не будет приводить к существенному перераспределению связей между указанными элементами.

Приблизительное постоянство SiO₂ и обратная пропорциональность между содержаниями Mn и Fe дают возможность характеризовать эти минералы.

Если отложить содержание этих групп на тройной диаграмме SiO₂—MnO₂—Fe₂O₃, то получится хорошо ограниченная область составов вблизи вершины SiO₂ (рис. 4). Очевидно, данная группа минералов является переходной между двумя типами структур, лежащих по обе стороны этой

линии. Минералы гизингерит и манганчинглузит определяют предельные точки вблизи сечений соответственно $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{—MnO}_2$.

Таким образом, типовой формулой, отражающей состав и структуру данной группы, будет следующая: $\text{R}_q\text{Mn}_m\text{Fe}_n\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot p\text{H}_2\text{O}$, где R — все остальные элементы, входящие в состав минерала.

При расчете типовой формулы минерала мы, как отмечалось выше, принимали во внимание только Si, Fe, Mn и O (см. табл. 2). Как видно из формул каждого из рассчитанных минералов, отношение Si:O остается постоянным и близким $3/10$. Некоторое исключение составляет ферричинглузит, где отношение равно $3/9$. Это исключение, вероятно, объясняется

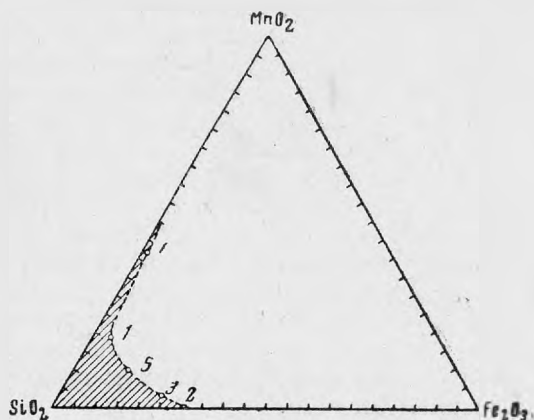


Рис. 4. Положение области существования данных минералов на тройной диаграмме состояния $\text{SiO}_2\text{—MnO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$:

1 — манганчинглузит; 2 — чинглузит; 3 — ферричинглузит, 4 — натрогизингерит; 5 — гизингерит

высоким содержанием железа в минерале, координация которого выше по отношению к атомам кислорода, чем координация кремния.

Соотношение между кремнием и кислородом может служить некоторым указанием на способ связи кислородных тетраэдров, образованных атомами кремния, друг с другом. Если учесть, что часть кислорода будет связана в тетраэдрах, образованных железом, то на один атом Si_2 приходится несколько больше двух атомов кислорода.

Если бы непосредственная связь между тетраэдрами отсутствовала, можно было бы написать формулу с выделением в ней радикала SiO_4 в явном виде.

Интересно отметить, что состав минерала по трем основным элементам в значительной степени определяет содержание в нем второстепенных элементов, количество которых также может быть значительным, как в случае чинглузита, в котором присутствует Ti и Zr. Ферричинглузит определяет точку на границе приблизительно посередине между манганчинглузитом и гизингеритом, а натрогизингерит — между ферричинглузитом и гизингеритом. Так как точки, определяемые данными минералами, достаточно далеко отстоят друг от друга, то за ними можно сохранить индивидуальные названия как разновидностей минералов одной группы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- А х м а н о в а М. В. Инфракрасные спектры поглощения минералов.— Усп. хим., 1959, 28, вып. 3.
- В л а с о в К. А., К у з ь м е н к о М. В., Е с ь к о в а Е. М. Левозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.
- Г е р а с и м о в с к и й В. И. Чинглузит — новый минерал.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1938, № 1.
- Г и н з б у р г И. И., Р у к а в и ш н и к о в а И. А. Минералогия древней коры выветривания. Изд-во АН СССР, 1951.
- Д ж е й м с Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1950.
- Д о р ф м а н М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- Ж д а н о в Г. С. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, 1961.
- З в я г и н Б. Б. Электронографическое определение структуры селадонита.— Кристаллография, 1957, 2, № 3.
- З в я г и н Б. Б., М и щ е н к о К. С. Данные электронографии о структуре флогопита-биотита.— Кристаллография, 1962, 7, № 4.
- М о з г о в а Н. Н. О гизингерите и стильномелане из Тегюхе.— Львовск. мин. сб., 1957, № 11.
- Ч у х р о в Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
- G r u n e r J. W. The structural relationship of nontronites and montmorillonites.— Amer. Mineralogist, 1937, 22, № 2.
- Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen., Bd. 2. Berlin, 1935, S. 611—615.
- S a k s e n a V. Infrared spectra of silicate minerals.— Trans. Faraday Soc., 1961, 57, № 242.
- S t u b i c a n N., R o y R. Infrared spectra of sheet minerals.— J. Amer. Ceram Soc., 1961, 44, № 625.
- W h e l a n J. A., G o l d i s h S. S. New data for hisingerite and neotocite.— Amer. Mineralogist, 1961, 46, № 11—12.
- L i n d q v i s t B., J a n s s o n S. On the crystal chemistry of hisingerite. — Amer. Mineralogist, 1962, 47, № 11—12.